أ. كريشكوف
أ. ياروسلافتسيف









دار «مير»
للطباعة والنشر

А.П. Крешков, А.А. Ярославцев

КУРС АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Книга вторая

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Под общей редакцией А.П. Крешкова

Издательство «Химия» Москва

ا. كريشكوف
ا. ياروسلافتسيف

الكيمياء التحليلية

الجزء الثاني

التحليل الكمي

ترجمة
الدكتور عيسى مسوح

دار « مير» للطباعة والنشر
الاتحاد السوفييتي – موسكو

ايها القارىء العزيز!

تصدر دار «مير» للطباعة والنشر مختلف الكتب العلمية والفنية المختارة من افضل المراجع الجامعية وكذلك بعض الكتب العلمية المبسطة. وهذه الكتب تصدر باللغة العربية وغيرها من اللغات الأجنبية الاخرى .

ويسر الدار معرفة رأيكم فى هذه الكتب وتكون شاكرة لكم لو ابديتم لها ملاحظاتكم حول مضمونها وترجمتها وتصميمها الفنى.

يرجى إرسال الطلبات إلى الوكلاء المعتمدين لدى مؤسسة «ميجدونارودنايا كنيغا» السوفيتية، موسكو ٢٠٠ .

عنوان دار «مير»:
الاتحاد السوفيتى موسكو ١١٠
بيرفى ريجسكى بيريولوك رقم ٢

На арабском языке

ترجمة الدكتور عيسى مسوح

١٩٨٢

الباب الأول

التحليل الوزنى

أ ـ الأسس النظرية وتقنية التحليل الوزنى

بند ١ ـ القياسات الوزنية

التحليل الوزنى طريقة فى التحليل الكمى تعتمد على تقدير التركيب الكمى للمادة المدروسة عن طريق القياس المباشر للكتلة وزناً .

الوزن والكتلة : يتم التأثير المتبادل الكيميائى بين جميع المواد بنسب كمية معينة . وتقاس كمية المادة بالكتلة . والكيلو جرام (كج ؛ kg) هو وحدة القياس الأساسية للكتلة فى النظام الدولى للوحدات (SI) .

إن وزن الجسم هو قوة يضغط بها هذا الجسم المعنى على نقطة الارتكاز . ووحدة قياس القوة فى النظام (SI) هى النيوتن . ووزن الجسم ، بخلاف كتلته ليس ثابتا ، وإنما يتغير بتغير المسافة بينه وبين مركز الجاذبية الأرضية . فوزن الجسم على خط الاستواء أقل منه فى القطبين الشمالى والجنوبى . وهو يساوى الصفر فى منطقة انعدام الوزن فى الفضاء الكونى .

يعبر عن العلاقة بين وزن الجسم (P) وكتلته (m) بالمعادلة التالية :
$P=mg$ حيث g عجلة الجاذبية الأرضية فى النقطة المعنية .

وطبيعى أن يهتم المحلل الكيميائى بكتل المواد المتفاعلة وليس بأوزانها .

وعند إجراء التحاليل بالطريقة الوزنية يجب أن تكون قياسات الكتلة دقيقة جدا ، الأمر الذى يتحقق بواسطة جهاز قياس دقيق جدا هو الميزان التحليلى .

تقسم القياسات الوزنية إلى ثلاثة أنواع أساسية .

تنتمى إلى النوع الأول القياسات الوزنية التى يتم بموجبها فصل الجزء المطلوب عن المادة المدروسة فصلا كميا * ثم وزنه .

وهكذا تقاس نسبة المحتوى الرمادى فى الفحم الحجرى . وهذا تحليل هام يجرى غالبا فى مخابر المصانع وذلك لأن الشوائب المعدنية ، التى يتألف منها الرماد ، تشكل الجزء الضار فى الوقود ، فهى لا تعطى حرارة أثناء احتراق الوقود كما أنها توسخ الفرن .

ولإجراء هذا التحليل توزن بدقة كمية قليلة (وزنة) من عينة الفحم الحجرى المراد تحليله .

تحرق فى البوتقة وزنة الفحم الحجرى ، ويحمص المتبقى منها إلى أن تثبت كتلة الرماد المتبقى ، الذى يوزن بعد ذلك بدقة . فبمعرفة كتلة كل من الوزنة والرماد تحسب نسبة كل منهما . ويعين المحتوى الرمادى (كمية الرماد بالنسب المئوية) بحساب بسيط :

الوزنة ـ 100 %

كتلة الرماد ـ x %

$$x = \frac{\text{كتلة الرماد} \times 100}{\text{الوزنة}} \%$$

تنتمى إلى النوع الثانى من القياسات الوزنية القياسات التى يتم بموجبها فصل الجزء المكون (العنصر) المراد قياسه فصلاً كاملاً ثم وزن القسم المتبقى بعد ذلك . ويعتبر قياس رطوبة المواد من التحاليل المألوفة التى تجرى بهذه الطريقة .

تجرى القياسات الوزنية فى هذين النوعين بسهولة نسبياً . إلا أنه يتعذر فى أغلب الحالات فصل الجزء المكون المراد قياسه فى حالة نقية من المادة الخاضعة للتحليل . فمثلاً ، يصعب فصل الكبريت من الفحم الحجرى ثم وزنه . وهذه الحالات تنسب إلى نوع ثالث من القياسات الوزنية ، أكثر تعقيداً .

---

* الفصل «كمياً» يعنى فصل الجزء المكون للمادة المدروسة فصلاً كاملاً تقريباً وذلك بالدرجة التى تسمح بها الوسائل المخبرية وخواص المادة المعنية . هذا وسيتكرر تعبير الفصل «كمياً» أثناء الكلام فيما بعد .

وعند إجراء القياسات الوزنية من النوع الثالث يربط كمياً الجزء المكون (العنصر) المراد قياسه فى مركب كيميائى بحيث يمكن فصله ووزنه وهو متحد معه . وينبغى أن يكون تركيب هذا المركب معينا بدقة ، أى أن يعبر عنه بصيغته الكيميائية ، ويجب أن يكون خاليا من أية شوائب غريبة . هذا ويسمى المركب الذى يوزن معه العنصر المراد قياسه بالصيغة الوزنية .

وفى المثال السابق ، حيث لا يمكن عمليا فصل الكبريت بحالة نقية ، تعالج وزنة عينة الفحم بحيث يصبح الكبريت كله متحداً فى الأيونات SO_4^{2-} ، التى تترسب على شكل كبريتات الباريوم . وإنطلاقاً من كمية $BaSO_4$ تعين بسهولة كمية الكبريت فى الوزنة وذلك لأن كل ذرة من الكبريت يقابلها جزىء واحد من $BaSO_4$. فلحساب كمية الكبريت الموجودة فى الوزنة تجرى العملية التالية :

كتلة الكبريت ـ كتلة $BaSO_4$

32.06 ـ 233.40

$$\text{كتلة الكبريت} = \frac{32.06 \times \text{كتلة } BaSO_4}{233.40}$$

حيث 32.06 الوزن الذرى للكبريت ،

233.40 الوزن الجزيئى لكبريتات الباريوم .

وعندما تقدر كتلة الراسب المتكون من $BaSO_4$ بالجرامات فإن كمية الكبريت المحسوبة تقدر بالجرامات أيضا . هذا وتحسب النسبة المئوية للكبريت فى العينة بالتناسب التالى :

الوزنة ـ 100 %

كتلة الكبريت ـ $x\%$

$$x = \frac{\text{كتلة الكبريت} \times 100}{\text{الوزنة}} \%$$

إذن ، فلتحويل الكمية المطلقة من العنصر المراد قياسه (الكبريت فى مثالنا هذا) إلى نسبة مئوية تضرب كتلة العنصر المعبر عنها بالجرامات بالعدد ١٠٠ ثم يقسم الناتج على كتلة الوزنة :

$$x = \frac{\text{كتلة } BaSO_4 \times 32.06}{233.40} \times \frac{100}{\text{الوزنة}} \%$$

ولتلافى الأخطاء أثناء إجراء القياسات الكمية يجب على المحلل الكيميائى أن يفكر مليا فى خطة العمل وذلك قبل الشروع فى عملية التحليل .

فمثلا ، عند تعيين كمية الباريوم فى المعدن باستخدام حمض الكبريتيك ككاشف مرسب يجب على المحلل الكيميائى أن يأخذ بعين الاعتبار أنه قد تترسب مع $BaSO_4$ كبريتات العناصر الأخرى من المجموعة التحليلية الثانية . فإذا لم يراع ذلك ، حصل على راسب مؤلف من خليط من كبريتات الباريوم والاسترنشيوم والكالسيوم . فكتلة هذا الراسب لن تساوى كتلة كبريتات الباريوم فقط وبالتالى تظهر النتيجة خاطئة تماماً .

وإذا حمصت الوزنة الرطبة عند تعيين نسبة CO_2 فى عينة الجير (الطباشير) ، فإن ماء الرطوبة ينطلق مع CO_2 وتكون النتيجة غير صحيحة . فلتفادى مثل هذه الأخطاء يجب أن تراعى بدقة القاعدة العامة فى التحليل الكمى وهى أنه : قبل الشروع فى تعيين نسبة أى عنصر من عناصر المادة الخاضعة للتحليل يجب أن تفصل جيداً من وزنة العينة المأخوذة جميع العناصر الأخرى التى تسلك فى عملية التحليل المعنى سلوكاً مماثلاً لسلوك العنصر المراد تعيينه أو أن تتخذ تدابير خاصة تحول دون إنطلاق هذه العناصر مع العنصر المعنى .

إن وجود الشوائب فى الكواشف المستعملة هو السبب الشائع فى ارتكاب الأخطاء فى عمليات التحليل الكمى . فمثلا ، إذا استعملت أثناء تعيين نسبة الكبريت فى الفحم الحجرى كواشف تحتوى على الأيونات SO_4^{2-} فانه يحصل بالترسيب على كمية من الراسب أكبر من الكمية التى يمكن أن تتكون من الكبريت الموجود فى وزنة المادة المحللة وبالتالى ستكون كمية الكبريت المكتشفة أكبر من الكمية الحقيقية . ولهذا يجب استخدام كواشف نقية بالدرجة المطلوبة ولم يطرأ عليها تغير أثناء حفظها (انظر الكتاب الأول «التحليل الكيفى» ، الباب الأول ، بند ١١) .

بند ٢ ــ قواعد إجراء الحسابات

إن الشرط الهام كى تكون نتائج التحليل دقيقة لا ينحصر فى تنفيذ العملية بشكل صحيح وإجراء القياسات بدقة وإنما يتطلب أن تكون الحسابات صحيحة

أيضا . والحسابات أهم ما يقوم به المحلل الكيميائى يوميا . فالخطأ الرياضى المرتكب لدى حساب نتائج التحليل يخفض من قيمة العمل كله الذى غالبا ما يتطلب إنجازه جهداً كبيراً ووقتاً طويلا . ولهذا ، فإنه يتوجب على المحلل الكيميائى أن يجرى الحسابات بصحة ودقة متذكراً أن الخطأ فى الحساب * يكافىء الخطأ فى التحليل .

دقة القياس : لابد وأن توافق دقة القياسات المنفذة فى عملية التحليل الدقة المتوخاة من النتيجة . إذ أن عدم الدقة الكافية فى القياس يقلل من دقة النتيجة ، ومن ناحية أخرى ، فإن إجراء القياسات بمزيد من الدقة لا مبرر له يأخذ من المحلل الكيميائى وقتًا إضافيًا .

ويجب أن تجرى القياسات التى لا تدخل نتائجها فى الصيغة الحسابية للنتيجة النهائية للتحليل بصورة تقريبية جدا وبسرعة ، وبدقة أقل بكثير من دقة تلك القياسات التى ستستخدم مباشرة فى حساب النتيجة النهائية .

وتجرى حسابات النوع الأول على الورقة وبدقة تصل إلى رقم أو رقمين بعد الصفر . أما الحسابات الثانية ، فتجرى بدقة تصل إلى أربعة أو خمسة أرقام بعد الصفر وذلك بواسطة جداول اللوغاريتم أو الآلات الحاسبة .

بند ٣ ـ العينة الوسطية

يتطلب إجراء التحليل ال[illegible]نى الكيميائية كمية قليلة جدا من المادة المدروسة تبلغ عادة ١ جرام تقريبا . وفى الوقت نفسه يحصل غالبا فى المصنع على مئات بل وآلاف الأطنان من هذه المادة . فكيف يؤخذ من مئات الأطنان جرام واحد من المادة ونحن على يقين تام من أن تركيب العينة المأخوذة لا يختلف عن التركيب الوسطى للدفعة كلها ؟ فإذا توصل المحلل الكيميائى إلى نتيجة مفادها أن الفحم الحجرى ، مثلاً ، الوارد إلى المصنع يحوى ١٠ ٪ رماد فإنه يضمن بهذه

---

* أ . ياروسلافتسيف « مجموعة مسائل وتمارين فى الكيمياء التحليلية » .

النتيجة أنه عندما تحرق كمية الفحم كلها البالغة ١٠٠٠ طن مثلا فسيبقى ١٠٠ طن من الرماد . وإنطلاقاً من ذلك تحسب كمية الفحم اللازمة لإنتاج طن واحد من المنتج . وإذا بقيت بالفعل كمية من الرماد أكبر من الكمية المحسوبة فإن الفحم لن يعطى كمية الحرارة المتوقعة ، وستصرف منه كمية أكبر من الكمية المحسوبة .

ويجب على المحلل الكيميائى أن يتفهم بوضوح أن تحليل قطعة من المادة مأخوذة عرضا من الدفعة لا فائدة منه ، نظراً لأن تركيب هذه القطعة سيختلف دوما عن تركيب الدفعة كلها .

ويطلق اسم دفعة المادة على كميتها كلها الواردة مرة واحدة إلى مستودع المصنع والمسجلة فيه على وثيقة واحدة .

ولكى لا يحدث أثناء إجراء التحليل بشكل صحيح تباين بين تركيب العينة المأخوذة للتحليل وتركيب دفعة المادة كلها ، تؤخذ عينة وسطية من هذه الدفعة .

وتعرف العينة الوسطية للمادة المحللة بأنها كمية قليلة من هذه المادة يتطابق تركيبها مع تركيب الدفعة كلها ، التى أخذت منها العينة .

وتتحدد طريقة اختيار العينة الوسطية بعدة عوامل هى : الحالة الفيزيائية للمادة (صلبة أو سائلة أو غازية) وبنيتها (قطع كبيرة أو صغيرة أو حبيبات أو مسحوق أو ما شابه ذلك) وطريقة تعبئتها (فى علب أو أكياس أو براميل أو مكومة بدون تعبئة) ووسيلة نقلها (فى القطارات أو مواعين النقل المائية) وحجم الدفعة . وبما أن نتيجة التحليل تتعلق إلى حد ما بطريقة اختيار العينة الوسطية ، فإن هذه الطريقة (وطريقة التحليل أيضا) مبينة بدقة لكل منتج فى المواصفات الحكومية .

ويقوم اختيار العينة على العمليات التالية :

التحضير الأولى للعينة الوسطية : تؤخذ من أماكن مختلفة من دفعة المادة الكمية اللازمة منها . وتخلط جيداً المادة المأخوذة كلها لتحضير العينة الوسطية .

التخفيض الأول : يحصل بعد التحضير الأولى على كمية كبيرة من العينة . ولهذا تخفض هذه الكمية حيث تستخدم عادة لهذا الغرض طريقة الأرباع . تجمع المادة المأخوذة كلها فى كومة غير مرتفعة ومستطيلة الشكل ثم تقسم قطريا إلى أربعة

أقسام . يطرح جانبا القسمان المتقابلان ويجمع القسمان المتبقيان فى كومة مستطيلة تقسم من جديد إلى أربعة أقسام . وهكذا تكرر العملية أربع مرات تقريباً إلى أن تنخفض كمية العينة حتى ١٠٠ ــ ١٢٠ كج .

الطحن الأولى للعينة : تطحن العينة المختارة ، حيث تستعمل لهذا الغرض فى أغلب الأحيان الطواحين الكروية .

تخفيض وطحن العينة مرة ثانية : بعد الطحن الأولى تخفض كمية العينة من جديد وذلك بتكرار طريقة الأرباع ثلاث أو أربع مرات إلى أن يبقى من المادة ٤ ــ ٦ كج .

وبعد ذلك تطحن العينة المخفضة فى طواحين صغيرة قرصية حيث تحول هنا إلى مسحوق ناعم .

تخلط جيداً العينة المحضرة بهذا الشكل ، وتؤخذ منها ثلاث عينات صغيرة كتلة كل منها ٥٠٠ ــ ٨٠٠ جرام . توضع هذه العينات فى قوارير محكمة السد وتلصق عليها بطاقات يسجل فيها اسم المادة وكتلتها والجهة الموردة ورقم العقد وأرقام الفواتير (البوالص) وتاريخ أخذ العينة واسم الشخص الذى قام بذلك .

ترسل إحدى القوارير إلى المخبر لتحليلها وتحفظ القارورة الثانية فى مستودع العينات ، وذلك لاستخدامها عند الحاجة إلى اجراء التحليل مرة أخرى . أما القارورة الثالثة المسماة بقارورة التحكيم ، فتحفظ حتى تستهلك المادة كلها أو حتى يتسلمها نهائياً المصنع المستهلك .

بند ٤ ــ الوزنة . حساب الوزنة

تعرف الوزنة بأنها كمية صغيرة من المادة المحللة الموزونة بدقة وتؤخذ من العينة الوسطية للمادة ، وهى التى تتعرض كميا أثناء التحليل لجميع العمليات الضرورية .

وتكون الوزنة عادة صغيرة حيث تتراوح من أعشار الجرام إلى عدة جرامات .

يؤثر مقدار الوزنة تأثيراً محسوساً على دقة نتيجة التحليل . ونذكر على سبيل المثال أنه لتعيين رمادية الفحم أخذت وزنتان الأولى ٠,١٠٠٠ جرام والثانية

۱۰,۰۰۰۰جرام . ووُزن القسم المتبقى بعد حرق الفحم وتحميص الرماد . وعند إجراء التحليل بشكل صحيح يتعين الخطأ بدقة الوزن . فالموازين التحليلية تعطى فى الحالتين خطأ واحداً هو ۰,۰۰۰۲ جرام . وسيعادل هذا الخطأ فى الوزن منسوباً إلى كتلة الوزنة الأولى :

$$\begin{array}{l} 0.1000 - 100\,\% \\ 0.0002 - x\,\% \end{array} \qquad x = \frac{0.0002 \times 100}{0.1000} = 0.2\,\%$$

وسيساوى فى الحالة الثانية :

$$\begin{array}{l} 10.0000 - 100\% \\ 0.0002 - x\% \end{array} \qquad x = \frac{0.0002 \times 100}{10.0000} = 0.002\%$$

إذن ، سيكون الخطأ فى الحالة الثانية أقل منه فى الحالة الأولى . وهذا يعنى أنه كلما ازدادت الوزنة ازدادات الدقة النسبية لنتيجة التحليل .

ويمكن التعبير عن خطأ التحليل بالقيمة المطلقة أو النسبية . ويقدر الخطأ المطلق بالجرامات ، فى حين يعبر عن الخطأ النسبى بالنسب المئوية من مجموع القيمة المقاسة (أى من قيمة الوزنة فى مثالنا هذا) .

إن الخطأ المطلق فى الحالتين المذكورتين أعلاه واحد (۰,۰۰۰۲ جرام) بينما يكون الخطأ النسبى فى الحالة الأولى (۰,۲ ٪) أكبر بمائة مرة منه فى الحالة الثانية (۰,۰۰۲ ٪) .

ولكن استخدام وزنات كبيرة له جوانب سلبية . فمعالجة الوزنة الكبيرة كميا أصعب بكثير ، وتحتاج وقتا طويلا . فنرى مثلا أن تحميص وزنة كبيرة يزيد كثيرا من الوقت اللازم للتحليل ، ويتسبب فى فصل العناصر القابلة للاحتراق من الوزنة فصلا غير كامل ، الأمر الذى يؤدى إلى نتيجة أعلى من النتيجة الحقيقية . ولهذا يحسب مقدار الوزنة الأكثر ملاءمة فى كل حالة على حدة .

وفى القياسات الوزنية من النوعين الأول والثانى (ص ٦) يجب أن تختار الوزنة بحيث تتراوح كمية العنصر المفصول منها والمراد قياسه من ۰,۰۱ جرام إلى ۰,۱ جرام .

إذن ، فلحساب مقدار الوزنة حساباً صحيحاً يجب معرفة الصيغة الكيميائية للمادة المحللة أو النسبة التقريبية للعنصر المراد قياسه فى العينة .

مثال ١ : ما هى الوزنة الواجب أخذها من عينة الفحم الحجرى وذلك لتعيين رمادية هذا الأخير علما بأن رمادية الفحم المتوقعة تبلغ حوالى ١٠ ٪ ؟

إن كمية الجزء المراد قياسه (الرماد) فى العينة أقل من كمية المادة الأساسية (الفحم) ولهذا نأخذ معياراً أكبر للجزء المراد فصله أى ٠,١ جرام وليس ٠,٠١ جرام ، وإلا تكون الوزنة صغيرة جدا . نكتب التناسب التالى :

$$\begin{array}{lll} 0.1\ g & - & 10\ \% \\ x\ (\text{الوزنة}) & - & 100\ \% \end{array} \qquad x = \frac{0.1 \times 100}{10} = 1g$$

إذن يجب أخذ وزنة مقدارها ١ جرام .

مثال ٢ : ما هى الوزنة الواجب أخذها من عينة الصودا البلورية التجارية وذلك لتعيين ماء التبلور فيها ؟

لحساب الوزنة هنا يمكن الاستعانة بالصيغة الكيميائية للهيدرات المتبلورة لكربونات الصوديوم التى تتألف منها أساساً الصودا البلورية التجارية .

نكتب التناسب التالى :

$$\begin{array}{lll} Na_2CO_3 \cdot 10H_2O & & 10H_2O \\ 286.14 & - & 180.15 \\ x\ (\text{الوزنة}) & - & 0.1g \end{array} \qquad x = \frac{286.14 \times 0.1}{180.15} \approx \frac{290 \times 0.1}{180} \approx 0.2g$$

يجب أن تساوى كتلة الوزنة ٠,٢ جرام .

يرتبط النوع الثالث من القياسات الوزنية (ص ٧) بتكون راسب فيها . ففى هذه الحالة ينبغى عند حساب الوزنة أن تؤخذ بعين الاعتبار الخواص الفيزيائية (البنية والكثافة) للمادة التى يترسب على هيئتها العنصر المراد قياسه . وتسمى هذه المادة بالصيغة المترسبة ، وهى تختلف غالباً عن الصيغة الوزنية . وهكذا ترسب أيونات الباريوم وتوزن وهى على شكل $BaSO_4$ ، أى أن الصيغة الوزنية لا تختلف عن الصيغة المترسبة ، أما أيونات الكالسيوم فتترسب وهى على هيئة $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ ، بينما توزن بعد تحميص الراسب وهى على هيئة CaO .

فالصيغة المترسبة هنا هى أكسالات الكالسيوم والصيغة الوزنية هى أكسيد الكالسيوم .

وعندما تتكون بنتيجة التحليل كمية كبيرة من الراسب الخفيف فإن هذا الراسب يحتل حجماً كبيراً على ورقة الترشيح بحيث يتطلب غسله وقتاً طويلاً وعلى العكس من ذلك ، فإن الرواسب الثقيلة ذات الكتلة نفسها تحتل حجماً صغيراً وتغسل بسرعة أكبر .

وفى قياسات النوع الثالث يجب أن تختار كتلة الوزنة بحيث تأخذ كمية الراسب ، تبعاً لطبيعة الصيغة المترسبة ، القيم التالية :

الصيغة المترسبة	كتلة الراسب بالجرام
صيغة لابلورية خفيفة (هيدروكسيدات)	٠,٠٧ – ٠,١
صيغة بلورية خفيفة (أغلب الأملاح)	٠,١ – ٠,١٥
صيغة بلورية ثقيلة	٠,٢ – ٠,٤
صيغة بلورية ثقيلة جدا ($PbSO_4$, $AgCl$)	حتى ٠,٥

مثال ٣ : ما هى الوزنة الواجب أخذها من عينة الفحم الحجرى الحاوى تقريبا على ٣٪ كبريت ، وذلك لتعيين نسبة الكبريت فى هذه العينة ؟

عندما يعين الكبريت على شكل $BaSO_4$ التى تعتبر مادة بلورية ثقيلة نسبياً فإنه يجب أخذ كتلة الراسب مساوية ٠,٤ جرام .

لنحسب كمية الكبريت (x) التى يتكون منها ٠,٤ جرام من $BaSO_4$.

$$\begin{array}{l} BaSO_4 - S \\ 233.40g - 32.06g \\ 0.4\ g - x \end{array} \qquad x=\frac{0.4\times 32.06}{233.40}\approx\frac{0.4\times 32}{233}\approx a \text{ gramme S}$$

والآن نحسب كمية العينة (y) التى تحتوى على (a) جراماً من الكبريت .

بما أن العينة تحتوى حسب الشرط الوارد فى المثال على ٣ ٪ تقريباً من الكبريت ، لذا نجد من التناسب التالى :

$$\begin{array}{l} a\ g - 3\ \% \\ y\ g - 100\% \end{array} \qquad y=\frac{a\times 100}{3}\approx\frac{0.4\times 32\times 100}{233\times 3}\approx 2\ g$$

أن كتلة الوزنة يجب أن تساوى ٢ جرام تقريبا .

مثال ٤ : ما هو مقدار الوزنة الواجب أخذها من عينة البرونز الألومنيومى ، وذلك لتعيين كمية الألومنيوم الموجود فيها والذى يترسب على شكل $Al(OH)_3$ ، علما بأن نسبته فى البرونز تبلغ حوالى ١٠ ٪ ؟

المعطيات الأولية : الصيغة المترسبة $Al(OH)_3$ ، ومعيار الراسب ٠,١ جرام . لنكتب التناسب التالى :

$$\begin{array}{l} Al - Al(OH)_3 \\ 27 - 78 \\ x - 0.1 \end{array} \qquad x = \frac{27 \times 0.1}{78} = a \text{ gramme Al}$$

وبما أن العينة تحتوى على ١٠٪ Al لذا نكتب :

$$\begin{array}{l} a - 10\ \% \\ y - 100\ \% \end{array} \qquad y = \frac{27 \times 0.1 \times 100}{78 \times 10} = 0.4 \text{ g}$$

إذن يجب أخذ وزنة (y) من عينة البرونز مقدارها ٠,٤ جرام .

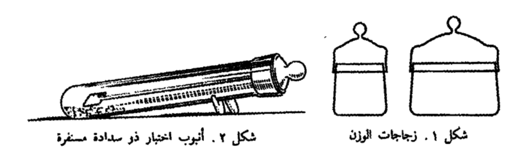
بند ٥ ـ أخذ الوزنة

بعد حساب القيمة التقريبية للوزنة يجب أخذ هذه الكمية من العينة ووزنها . وإذا تبين من الحساب أن الوزنة يجب أن تكون حوالى ٠,١ جرام فهذا لا يعنى أبداً أنه ينبغى أن يوزن بدقة ٠,١٠٠٠ جرام من العينة ، ولكنه يدل فقط على أنه يجب أن توزن بدقة كمية من العينة تقرب كتلتها من ٠,١ جرام .

وتقرأ عادة فى التعليمات العملية حول كيفية إجراء التحليل الجملة التالية : خذ وزنة دقيقة من العينة مقدارها حوالى ٠,١ جرام . وهذا يعنى أنه من الضرورى أن يتم الوزن على موازين تحليلية وبدقة تصل إلى أربعة أرقام عشرية . وهكذا تصلح للمثال المذكور آنفا الوزنات ٠,٠٨٩٤ جرام و ٠,٠٩٣٨ جرام و ٠,١٠٥٢ جرام ولا تصلح الوزنتان ٠,٠٥٢٤ جرام و ٠,٢١٤٦ جرام .

يتطلب الوزن على الموازين التحليلية وقتاً طويلاً نسبياً ولهذا توزن مسبقا وزنة المادة المراد تحليلها على موازين كيميائية تكنيكية أقل دقة (تصل دقتها إلى ٠,١ جرام) وبعد ذلك توزن بدقة على الموازين التحليلية.

لا توضع الوزنة مباشرة على كفة الميزان التحليلي إلا فى حالات نادرة جدا كوزن سلك معدنى مثلا أو قطعة قماش جافة أو ورقة عادية. وفى أغلب الحالات توضع الوزنة لدى وزنها على زجاجة ساعة أو فى انبوب اختبار أو زجاجة وزن.



شكل ١ . زجاجات الوزن

شكل ٢ . أنبوب اختبار ذو سدادة مسنفرة

وزجاجة الساعة تستعمل فقط لوزن العينات التى لا تعطى منتجات غازية ولا تمتص بسرعة عناصر الهواء. ويستخدم عادة أنبوب اختبار صغير مزود بسدادة من الفلين لوزن المواد السهلة التشتت والتى لا يجوز وزنها على زجاجة ساعة. وتستعمل لوزن المواد الضعيفة الثبات (الطيارة والمسترطبة hygroscopic — التى تمتص رطوبة الهواء — وما شابهها) زجاجات الوزن (weighing bottles) وهى كؤوس صغيرة ذات أغطية مسحجة (الشكل ١). وزجاجات الوزن ملائمة جدا لأخذ الوزنة فى الحالات التى يتطلب الأمر فيها فصل المواد السهلة التطاير بالتجفيف من الوزنة.

وفى حالات نادرة تستخدم زجاجة وزن على شكل أنبوب اختبار ذى سدادة مسنفرة (ground - glass stopper) (الشكل ٢). وهذا الأنبوب مزود بساقين يستند بهما على كفة الميزان ، كما يزود أحيانا بذيل يمسك به الأنبوب وذلك لمنع تسخين الهواء داخله.

وعند اختيار الأوانى اللازمة فى عملية الوزن تعطى الأفضلية دوما للأوانى الخفيفة.

26 --- 3168

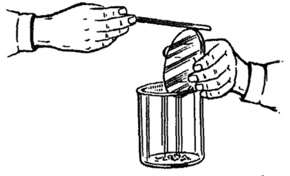
يمكن أخذ الوزنة بطريقتين . فى الطريقة الأولى يوزن مسبقا وبدقة الإناء النظيف والجاف ثم يوزن الإناء مع الوزنة . وتحسب كتلة الوزنة المأخوذة بطرح كتلة الإناء الفارغ من كتلة الإناء مع الوزنة .

وفى الطريقة الثانية لا تعين كتلة الإناء الفارغ وإنما يوزن فى أول الأمر الإناء مع الوزنة ، ثم تصب الوزنة فى الكأس أو الدورق الذى ستعالج فيه ، ويوزن الإناء مع ما بقى فيه من الوزنة . ويساوى الفرق بين الكتلتين كتلة المادة المأخوذة للتحليل .

وعلى هذا الأساس ، فإن كتلة الوزنة تعين دوما من الفرق بين وزنين معينين .

نقل الوزنة : عندما تنقل الوزنة بعد الانتهاء من عملية الوزن إلى وعاء آخر لمعالجتها فيما بعد يجب اتخاذ الحيطة بحيث لا تضيع ولو كمية ضئيلة من المادة .

ولهذا الغرض يوضع الكأس الذى يجب أن تنقل إليه الوزنة على ورقة مصقولة يختلف لونها عن لون المادة الموزونة . ويفضل وضع ورقة سوداء عندما تكون المادة بيضاء اللون وبالعكس . ويجب أن يكون الكأس جافاً من الخارج ، ومن الأفضل أن يبلل جداره الداخلى بالماء المقطر . فهذا مفيد بوجه خاص عند نقل وزنات من مواد سهلة التشتت .



شكل ٣ . كيفية نقل الوزنة من على زجاجة ساعة إلى الكأس

تمسك الزجاجة الموزونة والموجودة عليها الوزنة من طرفيها (الشكل ٣) بالإبهام والسبابة من اليد اليسرى ، وتمال عموديا بحيث يدخل القسم الأسفل منها داخل الكأس . وإذا بقى بعدئذ قسم من الوزنة على الزجاجة ، فإنه يضرب بلطف بساق

زجاجية على الطرف العلوى من الزجاجة وهى ثابتة وبدون لمس الوزنة نفسها . وإذا حدث أثناء تنفيذ هذه العملية أن لمست الساق الزجاجية الوزنة فإن الساق تشطف عندئذ فوق الكأس بتيار من الماء المقطر الموجود فى دورق الغسيل . وبعد ذلك تفحص جيداً الورقة المصقولة ، وبعد التأكد من عدم سقوط أية حبيبات من الوزنة عليها ، يغطى الكأس بزجاجة ساعة أخرى وتوزن فوراً الزجاجة الأولى مع القسم المتبقى عليها من الوزنة . ولا يجوز بأى حال من الأحوال تأجيل عملية الوزن الثانية حتى اليوم التالى ، وذلك لأن كتلة الزجاجة مع المتبقى عليها من الوزنة قد تتغير تحت تأثير الجو المحيط .

وعند نقل الوزنة إلى الدورق لا بد من استخدام القمع الذى يغسل بالماء (أو بمذيب آخر موافق) بعد الانتهاء من صب الوزنة ، ويجمع سائل الغسيل فى الدورق نفسه .

وأحيانا تستخدم للعمل فى مخابر المصانع عينات وزنية دقيقة ذات كتلة معلومة مسبقا تبلغ مثلا ١,٠٠٠٠ جرام . وهذا يساعد فيما بعد على الإسراع فى إنجاز حساب نتيجة التحليل ولكنه يتطلب وقتا أطول لعملية الوزن ، ويؤثر تأثيراً سلبياً على سلامة الموازين التحليلية .

وفى المخابر المزودة حديثاً بأجهزة الحساب الضرورية ، لا تأخذ عملية الحساب وقتاً طويلاً ، لذا فإن استخدام الوزنات ذات الكتلة المعلومة مسبقا عملية غير مجدية ، وهى ضرورية فقط عند استعمال الأجهزة التى درجت سلالمها وفق وزنة معلومة بدقة .

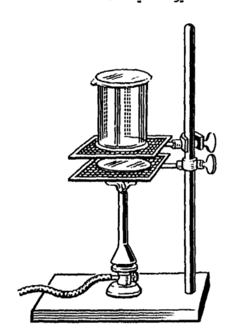
بند ٦ ـ إذابة الوزنة

حساب حجم المذيب : بعد أخذ الوزنة ونقلها إلى الكأس يشرع فى عملية الإذابة . وفى أغلب الأحيان يقوم بدور المذيب هنا الماء أو الأحماض .

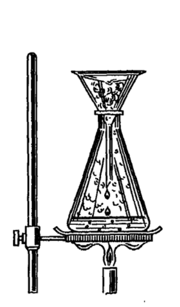
وعند إذابة الوزنة تؤخذ عادة كمية من الماء تكفى للحصول على محلول من المادة المدروسة يبلغ تركيزه ٠,٥ ـ ١ ٪ تقريباً .

إذابة الوزنة : تذاب الوزنة عادة أثناء التسخين الخفيف . ولا يجوز غلى المحلول كى لا يضيع قسم منه من جراء تراشقه فى الهواء . أما وزنات المواد الجيدة الذوبان فتذاب على البارد .

يتم الذوبان فى كأس حجمه ٢٠٠ ـ ٣٠٠ ملل ومغطى بزجاجة ساعة يزيد قطرها قليلا عن قطر الكأس . وتوضع الزجاجة على الكأس بحيث يتجه وجهها المحدب نحو الأسفل ، والهدف من ذلك هو أن تتساقط القطيرات المتكونة على الزجاجة فى الكأس . وإذا وضعت الزجاجة بحيث يتجه وجهها المحدب نحو الأعلى ، فان القطيرات المتكاثفة تسيل إلى خارج الكأس وتصبح نتيجة التحليل عندئذ غير صحيحة .



شكل ٤ . تسخين الكأس الحاوى على الوزنة المذابة على حمام هوائى



شكل ٥ . إذابة الوزنة فى دورق مخروطى

وعند إذابة الوزنة يسخن الكأس على حمام هوائى أو مائى ، وفى عدد من الحالات يستخدم الحمام الرملى لهذا الغرض أيضا .

ويمكن تنظيم الحمام الهوائى بوضع شبك إضافى بين المصباح والشبك الحامل للكأس المسخن (الشكل ٤) .

وعندما يرافق الذوبان انطلاق الغازات (كذوبان الكربونات فى الأحماض) فان ضياع قسم من المحلول من جراء التراشق أمر ممكن الحدوث حتى ولو جرت العملية بدون تسخين. ويمكن التأكد من ذلك بسهولة لدى وضع زجاجة على فوهة الكأس الذى يجرى فى أسفله ذوبان الكربونات فى الحمض، فعندئذ تعلق فورا على الزجاجة من الداخل قطرات صغيرة من المحلول. ولهذا يجب أن يغطى الكأس بزجاجة بعد صب المذيب مباشرة. وعندما ينتهى الذوبان تشطف الزجاجة جيدا بالماء من دورق الغسيل ويجمع ماء الغسل فى الكأس.

يجب أن تجرى عملية الذوبان تحت نافذة سحب الغازات وذلك فى جميع الحالات التى تستخدم فيها الأحماض المخففة والمركزة كمذيبات.

وإذا ظهر أثناء سير التحليل أن الذوبان يحتاج إلى غليان لفترة طويلة، وضعت الوزنة عندئذ فى دورق مخروطى يدخل فى عنقه قمع زجاجى مغطى بزجاجة ساعة (الشكل ٥). والهدف من ذلك هو تفادى انخفاض حجم المحلول انخفاضا شديدا.

بند ٧ ـ الترسيب

إن عملية الترسيب فى التحليل الوزنى صفة مميزة للقياسات الوزنية من النوع الثالث.

والهدف من الترسيب هو أن يحول كميا العنصر المراد قياسه فى المادة المحللة إلى مركب كيميائى معلوم. فبمعرفة كتلة الراسب المتكون يمكن حساب نسبة العنصر المعنى. وإذا لم يتم الترسيب كليا ظهرت كتلة الراسب أقل من قيمتها الحقيقية وانخفضت بالتالى، نتيجة التحليل.

لنبحث فى الأسباب التى قد تسبب عدم تحول العنصر المدروس بأكمله إلى راسب. ولهذا الغرض نستعين مرة أخرى بمثال التعيين الكمى للكبريت فى عينة ما. ففى البداية يحول الكبريت كليا إلى الأيونات SO_4^{2-} ثم ترسب هذه الأيونات على هيئة $BaSO_4$ وذلك بواسطة ملح ما من أملاح الباريوم يذوب فى الماء.

إن الهدف الرئيسى لعملية الترسيب هو تحويل العنصر المراد قياسه من المادة المحللة أو الخليط إلى راسب بأكمل وجه ممكن . وكلما جرت العملية بصورة أكمل ازدادت دقة نتيجة التحليل .

ولكن لا توجد مواد غير ذوابة مطلقا ، كما أن أى تفاعل ترسيب هو تفاعل عكوس إلى حد ما . فنرى ، مثلا ، أن تفاعل ترسيب الأيونات SO_4^{2-} بالأيونات Ba^{2+} :

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightleftharpoons BaSO_4$$

هو تفاعل عكوس أيضًا . فبعد أن يتم التوازن تبقى فى المحلول الكائن فوق الراسب كمية قليلة من الأيونات SO_4^{2-} و Ba^{2+} التى لم تترسب . ومن المتعذر بلوغ ترسيب كامل بشكل مطلق ، بيد أن مهمة المحلل الكيميائى هى خفض هذه الكمية الضائعة بحيث لا تزيد عن بضعة أجزاء من المئة من النسبة المئوية .

وكلما انخفضت ذوبانية المادة المتحولة إلى راسب انخفضت تراكيز الأيونات غير المترسبة وقلت ، بالتالى ، الكمية الضائعة الناجمة عن ذوبانية المادة المترسبة .

ينتج من ذلك أنه عندما يمكن ترسيب الأيون المترسب بأيونات مختلفة فإن الأيون المفضل من بينها كأيون مرسب هو ذلك الذى يشكل راسبا يتمتع بذوبانية صغرى .

وتحسب كمية الكاشف اللازمة للترسيب بالطريقة ذاتها المتبعة لدى حساب حجم المذيب .

ولكن عندما لا تستعمل فى عملية الترسيب سوى الكمية المحسوبة نظريا من المرسب ، فإنه بعد بلوغ التوازن تبقى فى المحلول ، بناء على قاعدة حاصل الذوبان ، كمية لا بأس بها من الأيونات (الأيونات SO_4^{2-} و Ba^{2+} فى المثال المذكور) الأمر الذى يؤدى إلى الحصول على نتائج أقل من النتائج الحقيقية .

وعندما يزداد تركيز الأيونات Ba^{2+} ينخفض التركيز $[SO_4^{2-}]$ وهذا يعنى أن الأيونات SO_4^{2-} تترسب على نحو أكمل .

ومن هنا تنتج القاعدة التالية : عند الترسيب يؤخذ المرسب دوما بكمية فائضة نوعا ما . فالمرسبات الطيارة (NH_4OH , HCl) تؤخذ بفائض قدره ٢٠٠ ــ ٣٠٠٪ فى حين يبلغ فائض المرسبات غير الطيارة ($BaCl_2$) ٣٠ ــ ٥٠٪ .

إلا أن الفائض الكبير من المرسب قد يؤدى فى عدد من الحالات إلى زيادة الكمية الضائعة وذلك نظراً لتحويل قسم من الراسب المتشكل إلى مركبات معقدة جيدة الذوبان .

بند ٨ ــ شروط الترسيب

كما أشرنا أعلاه ، فإن الهدف من الترسيب هو تحويل كل المادة المراد قياسها إلى راسب . ولكن هناك أسبابا تحول دون تحقيق ذلك . فالبعض منها يؤدى إلى ضياع كمية من المادة وتكون نتائج التحليل عندئذ أقل من قيمتها الحقيقية والبعض الآخر يزيد من كتلة الراسب رافعا بذلك نتائج التحليل .

وانخفاض كتلة الراسب ناجم عن ضياع كمية من المادة لأسباب مختلفة هى : (١) عكوسية تفاعل الترسيب ؛ (٢) قدرة الراسب على الذوبان إلى حد ما ؛ (٣) مرور جسيمات الراسب الدقيقة عبر المرشح ؛ (٤) تحول المادة المترسبة إلى حالة غروانية .

أما ازدياد كتلة الراسب ، فينجم عن مختلف أشكال تلوثه .

وسنبحث جميع هذه الأسباب كلاً على حدة حيث نبدأ بدراسة عملية تشكيل جسيمات راسب من كبريتات الباريوم مثلا .

ولنفرض أنه توجد فى المحلول الأيونات Ba^{2+} . عندئذ نضيف إلى هذا المحلول بدفعات صغيرة جدا ، الأيونات SO_4^{2-} وهى على شكل محلول من H_2SO_4 . ولا يجوز الاعتقاد بأن الراسب سيبدأ بالظهور فوراً . فهو لن يظهر إلا عندما يصبح حاصل ضرب تركيزى الأيونات Ba^{2+} و SO_4^{2-} أكبر من قيمة SP_{BaSO_4} .

فما الذى سيحدث عندما تضاف بعد ذلك الأيونات SO_4^{2-} تدريجياً إلى هذا المحلول ؟

عندما يبلغ حاصل ضرب تركيزى الأيونات Ba^{2+} و SO_4^{2-} القيمة SP_{BaSO_4} يصبح المحلول مشبعاً بـ $BaSO_4$ ولكن الراسب لن يظهر بعد .

وعند ازدياد التركيز $[SO_4^{2-}]$ يصبح حاصل الضرب $[Ba^{2+}].[SO_4^{2-}]$ أكبر من SP_{BaSO_4} . ويتحول المحلول من مشبع إلى مفرط فى الإشباع (supersaturated) . فمن هذه اللحظة يمكن أن يترسب $BaSO_4$.

ويتم أثناء عملية الترسيب اتحاد الجسيمات بعضها مع بعض وتسمى هذه الظاهرة بتجمع (aggregation) الجسيمات . فى هذه التجمعات المتكونة تتوضع الجسيمات وفق نظام معين بدقة . وتسمى هذه العملية بالتوجيه (orientation) .

فى البداية تتكون من جراء التجمع فى المحلول المفرط التشبع جسيمات دقيقة جدا يتراوح قطرها من ١ إلى ١٠٠ ميكرومتر أى أن المحلول المشبع من المادة المترسبة يتحول إلى محلول غروانى . وقد يظهر الراسب المتكون فى حالة بلورية أو لا بلورية وذلك تبعا لطبيعة المادة والظروف التى يتم ترسيبه فيها .

وقد يبقى الراسب فى مرحلة الحالة الغروانية فترة طويلة من الزمن ، الأمر الذى يؤدى دوما إلى ضياع كمية كبيرة منه .

يتعين بناء الجسيمات الأولية من الراسب وكذلك نموها اللاحق بسرعة تشكلها . وتتعلق سرعة تشكل الراسب بدرجة فرط تشبع المحلول التى تتعلق ، بدورها ، بدرجة الحرارة .

وعندما يكون المحلول مفرطا فى التشبع كثيرا فان تجمع الجسيمات الأولية يجرى بسرعة كبيرة بحيث لن تستطيع هذه الجسيمات أن تتوجه مكونة مصبعة (شبكة) بلورية . وفى حال تمكن الجسيمات الأولية من التوجه ، فإنه يظهر عندئذ عدد كبير من مراكز التبلور ، وتتكون من جراء ذلك بلورات صغيرة جدا تترسب ببطء وتمر عبر المرشح أثناء الترشيح . وهذا ما يلاحظ أثناء تشكل الرواسب من المحاليل الباردة ذات التركيز الكبير .

وعلى خلاف ذلك تجرى عملية تشكل الراسب من محلول ذى درجة فرط تشبع ضعيفة . فى هذه الحالة يحدث التجمع ببطء وتتمكن الجسيمات أثناء اتحادها

من التوجه مكونة مصبعات (شبكات) بلورية . ويظهر هنا عدد قليل من مراكز التبلور ، وتترسب الجسيمات المتكونة من جديد على الجسيمات التى تكونت سابقا . ويتشكل فى نهاية الأمر راسب من بلورات ضخمة .

تزداد ذوبانية غالبية المواد الصلبة بارتفاع درجة الحرارة . ولهذا ، فإن درجة فرط تشبع المحلول تنخفض أثناء التسخين ، الأمر الذى يؤدى إلى تشكل راسب من بلورات أكثر ضخامة .

ولقد اتفق فى التحليل الوزنى على إطلاق تسمية راسب من بلورات ضخمة على الراسب الذى تترسب جسيماته بسرعة فى قعر الوعاء دون أن تبقى فترة طويلة فى حالة معلقة . إلا أن شكل بلورات هذه الرواسب لا يمكن تمييزه بالعين المجردة .

وعلى هذا الأساس ، فإن تشكل رواسب من بلورات صغيرة جدا ، وكذلك تشكل المحاليل الغروانية ، أمران غير مسموح بهما ، ومن ناحية أخرى ، فإن الرواسب المؤلفة من بلورات ضخمة جدا غير مرغوبة أيضاً نظراً لأنها محرومة من الخاصة الرئيسية ألا وهى ثبات التركيب .

ويتسنى عادة تفادى جميع هذه الظواهر غير المرغوب فيها وذلك بابطاء عملية الترسيب وبتخثير (coagulation) المادة الغروانية . ولتحقيق ذلك يجرى الترسيب من محاليل مخففة جدا ومسخنة قليلا وفى وجود المخثرات (coagulators) . ويخفف المحلول عادة قبل الترسيب (بعد إذابة الوزنة) حتى الحجم ١٠٠ ــ ١٥٠ ملل .

أما الرواسب اللابلورية ، التى تكون جسيماتها ضخمة إلى حد كاف ، فيفضل ترسيبها من محاليل أكثر تركيزاً من المحاليل السابقة .

تزداد كتلة الراسب من تلوثه بمواد أخرى نتيجة الترسيب الاقترانى أى الترسيب المشترك (انظر الكتاب الأول «التحليل الكيفى» ، الباب الثالث ، بند ١٠) .

ولتفادى تلوث الراسب بأيونات أخرى تترسب معه فى وقت واحد يجب أن نتذكر جيدا إحدى نتائج قاعدة حاصل الذوبان وهى أنه لكى يترسب أيونان فى وقت واحد يجب أن تساوى نسبة تركيزيهما النسبة بين حاصلى ذوبان SP راسبيهما .

وهكذا ، عندما تضاف إلى محلول يحوى الأيونات SO_4^{2-} و CrO_4^{2-} ، الأيونات Ba^{2+} ، فإن $BaSO_4$ و $BaCrO_4$ يترسبان فى وقت واحد إذا كان :

$$\frac{[SO_4^{2-}]}{[CrO_4^{2-}]} = \frac{SP_{BaSO_4}}{SP_{BaCrO_4}} = \frac{10^{-10}}{2 \times 10^{-10}} = 0.5$$

أى إذا كان $[CrO_4^{2-}]$ أكبر بمرتين من $[SO_4^{2-}]$. وعندما يكون $([SO_4^{2-}] / [CrO_4^{2-}]) > 0.5$ فإن $BaSO_4$ تبدأ بالترسب ويستمر ترسبها إلى أن تبلغ هذه النسبة القيمة 0.5 ، وبعد ذلك يبدأ الترسيب المشترك . وأخيراً عندما تكون $([SO_4^{2-}] / [CrO_4^{2-}]) < 0.5$ كأن يكون $[CrO_4^{2-}]$ أكبر بثلاث مرات من $[SO_4^{2-}]$ ، فإن $BaCrO_4$ تبدأ بالترسب وإن كانت أكثر ذوبانية من $BaSO_4$.

وتوجد عادة الأيونات المرافقة بكمية قليلة فى المحلول ، لذا فان الترسيب المشترك يبدأ عندما يقترب من الانتهاء ترسب كمية الأيون المعنى الموجودة فى المحلول .

ولتفادى تلوث الراسب يجب ألا يسمح أثناء الترسيب بوجود كميات ملحوظة من الأيونات التى تعطى بتفاعلها مع المرسب رواسب قليلة الذوبان أيضا . ويجب أن تكون ذوبانية الراسب الأساسى أصغر بـ ١٠٠ ـ ١٠٠٠ مرة على الأقل من ذوبانية الشوائب المتوقع وجودها فى الراسب .

يجب اتباع الشروط التالية عند ترسيب الرواسب البلورية :

١ ـ يتم الترسيب من محاليل مخففة فقط وبمحاليل مخففة من المرسب . فهذا يبطئ ظهور الراسب ويعرقل جميع أشكال الترسيب المشترك .

٢ ـ يجب ترسيب محاليل مسخنة قليلا بمحاليل ساخنة من المرسبات ، فهذا يبطئ عملية تشكل الراسب أيضا ويجعل بلوراته أكثر ضخامة .

٣ ـ يجب استخدام الحجم المحسوب (مع الأخذ بعين الاعتبار الكمية الفائضة الضرورية) لمحلول المرسب وإضافته على دفعات صغيرة (نقطة فنقطة) مع

التحريك المستمر بساق زجاجية . فنى هذه الحالة تتخفف فوراً نقاط المرسب بالحجم الكلى للمحلول الذى تجرى فيه عملية الترسيب ويتكون راسب أكثر نقاوة نظراً لانخفاض امتزازه لأيونات المرسب .

٤ ـ يترك الراسب فى كأس مغطى بزجاجة ساعة على حمام مائى لفترة تتراوح من ساعة إلى ست ساعات .

٥ ـ يعتبر الترسيب منتهياً عندما تتحقق مرحلة اكتمال الترسيب . وللتأكد من تمام الترسيب تضاف إلى المحلول بضع نقاط من محلول المرسب ، وذلك بعد أن يتوضع الراسب فى أسفل الكأس ويصبح السائل الكائن فوقه صافيا (بند ٩) .

ويتم ترسيب الرواسب اللابلورية باتباع القواعد التالية :

١ ـ يجرى الترسيب من المحاليل المركزة فقط .

٢ ـ يتم الترسيب أثناء التسخين على حمام مائى أو هوائى .

٣ ـ يستعمل المرسب على صورة محلول مركز ويضاف بسرعة ، وذلك خلافا لترسيب الرواسب البلورية .

٤ ـ يضاف فى الكأس بعد ترسيب الراسب اللابلورى ١٠٠ ـ ١٥٠ ملل من الماء الساخن ويرشح المحلول بسرعة تفادياً لببتزة (peptization) الراسب اللابلورى .

٥ ـ لتحسين عملية الترسيب تضاف إلى المحلول كميات قليلة من مواد مخثرة يفضل أن تتطاير أثناء تحميص الراسب .

هذا وإن عدم اتباع القواعد المذكورة أعلاه يؤدى إلى حدوث أخطاء فادحة .

بند ٩ ـ اهتضام الراسب

لا يجوز أن يعرض فوراً الراسب البلورى للعمليات اللاحقة . فعليه أن يتهضم فى البداية . وتتلخص عملية اهتضام (digestion) الراسب فى ترك المحلول مع الراسب المترسب منه فترة تتراوح من ساعتين إلى أربع وعشرين ساعة فى مكان دافئ .

ولتبيان أهمية ترك المحلول بالطريقة السابقة تجرى التجربة التالية :

فى كأس كيميائى حجمه ١٥٠ ملل يصب ١٠٠ ملل من الماء و ١ ملل من محلول $BaCl_2$ ذى التركيز ١ ع . ثم يضاف اليها ١,٥ ـ ٢ ملل من محلول H_2SO_4 ذى التركيز ١ ع . عندئذ يتكون راسب يتجمع القسم الأكبر منه فى قعر الكأس . ويتألف الراسب المتجمع فى القعر من بلورات ضخمة ثقيلة . أما البلورات الخفيفة الدقيقة ، فتوجد فى حالة معلقة وهى لا تترسب كليا حتى ولو تركت لمدة ساعة كاملة . وإذا ترك الكأس (بعد تغطيته بزجاجة ساعة) لمدة يوم أو عدة أيام فان الراسب يتجمع بأكمله خلال هذه الفترة فى قعر الكأس ويصبح المحلول الكائن فوق الراسب صافياً تماماً .

وقد يتبادر إلى الذهن أن البلورات الدقيقة تمكنت من الترسب دون أن تطرأ عليها أية تغيرات تذكر . ولكن من السهل التأكد من أن البلورات الدقيقة قد اختفت تماماً من المحلول . فلو حركنا محتويات الكأس بساق زجاجية ، لتجمع الراسب بسرعة فى قعر الكأس ولن يظهر عكر فوق الراسب . وهذا يعنى أن الراسب يخلو من البلورات الدقيقة .

ومن هنا يتضح أنه عند استقرار الراسب لفترة طويلة تحدث عملية اهتضامه أى أن البلورات الدقيقة تتحول إلى بلورات أكبر .

وفى جملة الراسب ـ المحول تنتقل جسيمات الراسب باستمرار إلى المحلول . ولكن هذا المحلول ، بكونه مشبعا ، يصبح مفرط التشبع من جراء ذوبان الراسب . ونتيجة لذلك ، تنتقل الجسيمات من المحلول إلى الراسب . وهذا ما تم البرهان عليه تجريبياً بواسطة الذرات الموسومة (tagged atoms) . فاذا أضيفت إلى هذه الجملة الموجودة فى حالة توازن ذرات مشعة من العنصر ذاته الموجود فى الراسب فانه يمكن خلال فترة من الزمن اكتشاف هذه الذرات فى الراسب .

تتعلق سرعة ذوبان الراسب بحجم جسيماته ، فهى تذوب بشكل أفضل كلما كانت صغيرة . وهذه الظاهرة واضحة تماما نظراً لأن الذوبان يحدث فقط على سطح البلورة (أو الجسيم اللابلورى) ، ويكون السطح الكلى للجسيمات الدقيقة أكبر بكثير منه عند البلورات الضخمة ، كما أن البلورات الضخمة تنمو على

حساب البلورات الدقيقة . وفى عملية اهتضام الراسب تذوب البلورات الدقيقة فى حين تنمو البلورات الأكبر .

لا يجوز ترك الرواسب اللابلورية كى تتهضم وذلك لأنها تتلوث بسهولة من جراء الامتزاز . فرواسب كهذه ينبغى فصلها من المحلول فور الانتهاء من ترسيبها .

التأكد من تمام الترسيب : يجرى التأكد من تمام الترسيب بعد أن يتوضع الراسب فى قعر الوعاء ويصبح المحلول الكائن فوقه صافيا تماما . ولهذا الغرض ، تنقط بحذر من القطارة على الجدار الداخلى للكأس ٢ ـ ٣ نقاط من محلول المرسب ويراقب باهتمام كيف تمتزج هذه النقاط مع المحلول . فإذا ظهر عكر فى مكان التقاء النقاط بالمحلول ، تضاف بضع مليلترات أخرى من المرسب ويحرك المحلول بساق زجاجية ثم يسخن ، وبعد ذلك يترك الكأس فترة من الزمن فى حمام مائى وذلك كى يتهضم الراسب .

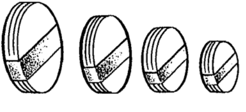
وللحصول على أفضل النتائج ينبغى أن تكرر عملية اهتضام الراسب إلى أن يتوضع هذا الأخير بسرعة فى قعر الكأس بعد أن يكون معلقاً فى المحلول . ولكن بقاء الراسب مستقراً لفترة طويلة (خلال عدة أيام) قد يؤدى إلى تلوثه عن طريق الامتزاز أو الترسيب المشترك للأيونات المرافقة (كالأيونات Mg^{2+} أثناء ترسيب الأيونات Ca^{2+} بالأكسالات) .

وعلى هذا الأساس ، فإنه يكتمل ترسيب الراسب أثناء عملية اهتضامه وذلك بنتيجة إحلال التوازن فى الجملة وتضخم البلورات .

بند ١٠ ـ فصل الراسب من المحلول

يحتوى المحلول الكائن فوق الراسب على الكمية الفائضة من المرسب وكذلك المواد التى أضيفت بهدف تخثر الغروانيات ، كما توجد فيه منتجات التفاعل أيضا . فإذا كانت هذه المواد غير طيارة ولم تنفصل أثناء تحميص الراسب فإنها تزيد من كتلة هذا الأخير . ويحصل عندئذ على نتائج أعلى من النتائج الحقيقية للتحليل . ولهذا يجب أن يفصل الراسب فصلاً جيداً عن المواد المرافقة له .

ولفصل الراسب من المحلول يستخدم فى التحليل الكمى ما يسمى بأوراق الترشيح العديمة الرماد (ashless filters) (الشكل ٦) . فللحصول على مثل هذه الأوراق تغسل ورقة الترشيح بصورة متتابعة بحمضى الهيدروفلوريك والهيدروكلوريك والماء . وعند حرق هذه الأوراق تكون كتلة الرماد المتبقى صغيرة جدًا بحيث يمكن إهمالها عندما يتطلب العمل دقة عادية . أما فى الأعمال التى تتطلب دقة عالية ، فتؤخذ كتلة الرماد الناتج من حرق ورقة الترشيح (تكتب هذه الكتلة على غلاف رزمة الأوراق) بعين الاعتبار أثناء الحساب .



شكل ٦ . أوراق ترشيح عديمة الرماد

وتصنع أوراق الترشيح العديمة الرماد على أنواع تختلف فى مساميتها ، وهذا ما يجب الأخذ به عند اختيار الورقة اللازمة . فإذا رشح راسب مؤلف من بلورات صغيرة جداً خلال ورقة ترشيح ذات مسامات واسعة فإن قسما من هذا الراسب يمر من خلال المسامات ويضيع . وعلى العكس من ذلك ، فإن العملية تتطلب وقتاً طويلاً عندما يفصل راسب مؤلف من بلورات كبيرة بواسطة ورقة ترشيح ذات مسامات ضيقة .

ويعبر عن كثافة ورقة الترشيح بلون الشريط الذى تلف به رزمة أوراق الترشيح . ففى الاتحاد السوفييتى تصنع ثلاثة أنواع من أوراق الترشيح العديمة الرماد :

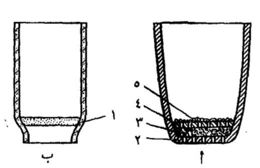
١ ـ الشريط الأزرق : ويعنى أن الأوراق الملفوفة ضمنه ذات مسامات ضيقة وتستخدم من أجل الرواسب الدقيقة الناعمة .

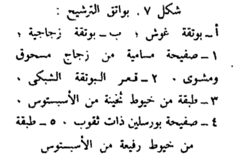
٢ ـ الشريط الأبيض : ويعنى أن الأوراق الملفوفة ضمنه ذات مسامات متوسطة القطر .

٣ ـ الشريط الأحمر : ويعنى أن الأوراق الملفوفة ضمنه ذات مسامات واسعة وسريعة الترشيح ، وهى تستخدم من أجل الرواسب ذات الحبيبات الكبيرة والرواسب اللابلورية .

ويستعمل أثناء التحليل بالجملة ما يسمى ببوتقة غوش (Gooch crucible) ، وهى بوتقة ذات قعر شبكى (الشكل ٧ ، أ) توضع عليه طبقة من خيوط الأسبستوس المصنوعة خصيصاً لهذا الغرض . فى هذه البواتق يتم فصل الراسب عن الراشح وتحميص الراسب أيضا .

ولفصل كل كمية الرواسب التى تخضع فيما بعد للتجفيف وليس التحميص تستعمل أقماع زجاجية أو بواتق ترشيح (nutsche filter) ، تلحم فى أسفلها صفيحة زجاجية مسامية (الشكل ٧ ، ب) .





شكل ٧ . بواتق الترشيح :
أ ـ بوتقة غوش ، ب ـ بوتقة زجاجية ، ١ ـ صفيحة مسامية من زجاج مسحوق ومشوى ، ٢ ـ قعر البوتقة الشبكى ، ٣ ـ طبقة من خيوط ثخينة من الأسبستوس ، ٤ ـ صفيحة بورسلين ذات ثقوب ، ٥ ـ طبقة من خيوط رفيعة من الأسبستوس

ولفصل الراسب من المحلول بالترشيح يستخدم جهاز كالجهاز المستعمل فى التحليل الكيفى .

الإبانة (أو الترويق decantation) : فى البداية ، يفصل الراسب من المحلول بطريقة الإبانة ، أى يسكب المحلول على المرشح بواسطة ساق زجاجية على أن يراعى عندئذ عدم تحريك الراسب . ويجب أثناء تنفيذ هذه العملية والعمليات اللاحقة بها أن يوجه اهتمام خاص نحو عدم ضياع ولو جسيمات صغيرة جدا من الراسب .

وعندما يسكب المحلول بأكمله تقريبا ويبدأ الراسب بالتحرك ، يضاف إلى الكأس حوالى ٥٠ ملل من سائل الغسل ويحرك الراسب بساق زجاجية ثم يترك ليرقد فى قعر الكأس ، وبعد ذلك يبان من جديد . هذا وتكرر عملية الإبانة ثلاث مرات .

إن جمع عمليتى الإبانة والترشيح أفضل بكثير من عملية الترشيح وحدها . فى عملية الإبانة يسكب على ورقة الترشيح محلول نقى تقريبا يمر بسرعة خلال مسامات الورقة التى لم تتلوث بعد بجسيمات الراسب . وبنتيجة ذلك يتم فصل المواد الموجودة فى المحلول بسرعة أكبر بكثير منها أثناء ترشيح محلول عكر .

نفرض أنه توجد فى الكأس فوق الراسب ١٠٠ ملل من محلول يحوى ٠,٥ جرام من مواد منحلة مختلفة . فنى عملية الإبانة يسكب المحلول كله تقريبا ويفصل من الراسب . وإذا كان الحجم المتبقى للسائل مع الراسب يساوى حوالى ٥ ملل أى $\frac{١}{٢٠}$ من الحجم الأصلى للمحلول فانه لن يبقى بعد الإبانة الأولى فى المحلول الكائن فوق الراسب ٠,٥ جرام من المواد الغريبة وإنما $\frac{١}{٢٠}$ من ٠,٥ جرام :

$$\frac{٠,٥}{٢٠} = ٠,٠٢٥ \text{ جرام}$$

وفى عملية الإبانة الثانية تتوزع هذه الكمية فى ١٠٠ ملل من سائل الغسل . وبعد سكب هذا السائل يصبح حجم المحلول مع الراسب حوالى ٥ ملل أي أن كمية المواد المراد فصلها تنخفض عشرين مرة :

$$\frac{٠,٠٢٥}{٢٠} = ٠,٠٠١٢٥ \text{ جرام}$$

ولا يبقى من المواد المراد فصلها عن الراسب بعد الإبانة الثالثة سوى :

$$\frac{٠,٠٠١٢٥}{٢٠} \approx ٠,٠٠٠٠٦ \text{ جرام}$$

وهذا يعنى أن تكرار عملية الإبانة ثلاث مرات يسمح بفصل الراسب عن الشوائب الغريبة فصلاً كاملاً إلى حد كاف .

وفى حالة تكرار عملية الإبانة عدداً متساوياً من المرات ، فإن الراسب يتحرر بشكل أكمل من المواد الغريبة كلما ازدادت كمية سائل الغسل المضافة إلى الراسب وقلت كمية المحلول المتبقية فوق الراسب . ومن الطبيعى أن نتذكر هنا أن ترشيح

حجوم كبيرة جدا يتطلب وقتا طويلا ، كما أن استعمال حجوم كبيرة جدا من السائل يؤدى إلى خسارة كبيرة فى الراسب ناجمة عن ذوبانه . وتدل التجربة على أن أفضل السبل فى هذا المجال هو أن يكون حجم سائل الغسل المضاف إلى الراسب أكبر بعشر مرات تقريبا من حجم الراسب نفسه .

يتم الفصل اللاحق للراسب من المحلول بواسطة الترشيح الكمى . وهنا يحرك الراسب فى حجم صغير من سائل الغسل ويسكب بحذر على المرشح بواسطة ساق زجاجية . هذا وتعرض طريقة الترشيح بالتفصيل أثناء دراسة الأعمال المخبرية .

غسل الراسب : بعد أن يصبح الراسب كله على المرشح يشرع فى إجراء العملية التالية ألا وهى غسل الراسب . يضاف إلى الراسب الموجود على المرشح ، على دفعات ، حجم كبير نسبيا من سائل الغسل . عندئذ تتوزع المواد الغريبة المتبقية فى الراسب فى أرجاء سائل الغسل المضاف حيث تنفصل معه . وبعد أن تضاف كل دفعة من سائل الغسل إلى الراسب تبقى فى هذا الأخير كمية من الشوائب أقل بمقدار ما يكون حجم المحلول المتبقى فوق الراسب أقل من حجم السائل المسكوب من جديد على المرشح . ومن هنا تنتج قاعدة غسل الراسب : يجب إضافة سائل الغسل إلى الراسب الموجود على المرشح والانتظار حتى تترشح هذه الدفعة من السائل بأكملها ومن ثم يغسل الراسب بدفعة جديدة من سائل الغسل .

إن حجم المحلول المتبقى على المرشح أثناء غسل الراسب أقل بكثير منه أثناء عملية الإبانة ، كما أن كمية المادة المراد فصلها من الراسب تتناقص فى العملية الأولى بسرعة أكبر منها فى العملية الثانية . وفى مقابل ذلك تنسد مسامات المرشح أثناء الغسل ويترشح سائل الغسل عندئذ ببطء .

بند ١١ ــ تفادى الخسارة فى الراسب أثناء الغسل

عند غسل الراسب بالماء النقى يمر من خلال المرشح محلول مائى من المادة الموجودة فى الراسب . ويفسر ذلك بأنه لا توجد مواد غير ذوابة أبدا وأن قسما من الراسب يذوب ويضيع أثناء غسله . وإذا كانت الكمية الضائعة صغيرة جدا

بالمقارنة مع كتلة الراسب فإن ذلك لن يؤثر تأثيراً شديداً على نتيجة التحليل . أما فى حال ضياع كميات كبيرة ، فترتكب عندئذ أخطاء * غير مسموح بها . ولهذا لا يجوز غسل الراسب بالماء النقى وإنما يغسل بماء يضاف إليه قليل من المرسب .

هذا ويسمى المحلول المائى الحاوى على كمية قليلة من الايون المرسب بسائل الغسل .

بند ١٢ ـ نزع الراسب عن المرشح . عملية التحميص

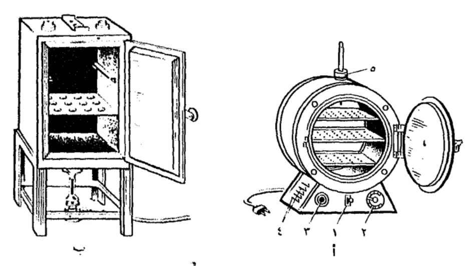
يتوضع على المرشح بعد عملية الغسل راسب نقى عمليا ولا يبقى علينا إلا أن نحسب كتلته . ولما كان نزع الراسب كليا عن المرشح أمراً غير ممكن ، لذا يستعاض عن ذلك فى أغلب الحالات بحرق المرشح ثم تحميص الراسب . وعند حرق المرشح العديم الرماد تتكون كمية قليلة جدا من الرماد (بضعة أجزاء من مائة ألف من الجرام) فى حين أن الراسب إما أن يبقى دون تغيير أو أنه يتحول كميا إلى مركب آخر . وعادة لا تؤخذ كتلة رماد المرشح بعين الاعتبار إلا عند التعامل بمرشحات ذات أقطار كبيرة تزيد عن ١٠ سم (تدون كتلة الرماد على غلاف رزمة أوراق الترشيح) .

وبعد الانتهاء من الترشيح لا بد من تجفيف المرشح مع الراسب . ولهذا الغرض ، يغطى قمع الترشيح بورقة تثقب فى عدة أماكن ويثنى طرفها إلى الأسفل ، ثم يوضع وهو على هذه الصورة فى خزانة التجفيف . وتستعمل للأغراض التحليلية خزانات تجفيف ذات تسخين كهربائى ومزودة بجهاز أوتوماتى لضبط درجة الحرارة المطلوبة (الشكل ٨ ، أ) . فهى أفضل بكثير من خزانات التجفيف التى تسخن من الخارج (الشكل ٨ ، ب) .

لا يجوز بأية حال من الأحوال ترك الراسب كى يجف أكثر من اللازم ولا يسمح بأن ترتفع درجة حرارة الخزانة عند التجفيف إلى درجة أعلى من ١٠٥ ـ ١١٠ °م .

---

* لحساب الكميات الضائعة أثناء غسل الرواسب أنظر كتاب أ . ياروسلافتسيف : « مجموعة مسائل وتمارين فى الكيمياء التحليلية » .



شكل ٨ . ا خزائن التجفيف :

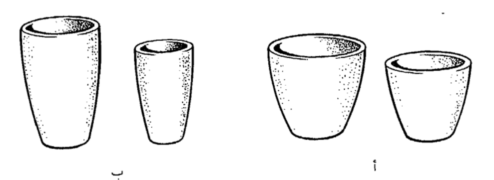
أ ـ خزانة تجفيف ذات تسخين كهربائى ، ب ـ خزانة تجفيف ذات تسخين بالمصباح الغازى ؛ ١ ـ مفتاح التيار ، ٢ ـ قرص المرحل الحرارى لتثبيت درجة الحرارة اللازمة ، ٣ ـ مصباح المراقبة ، ٤ ـ فتحات التهوية السفلى ، ٥ ـ فتحات التهوية العليا

وإذا اضطررنا بعد غسل الراسب إلى وقف العمل وتأجيله إلى اليوم التالى فانه يفضل عندئذ عدم استخدام خزانة التجفيف ، وإنما يوضع قمع الترشيح فى الخزانة المخصصة للأدوات الزجاجية حيث ينشف الراسب جيدا حتى اليوم التالى ولن يجف أكثر من الحد اللازم .

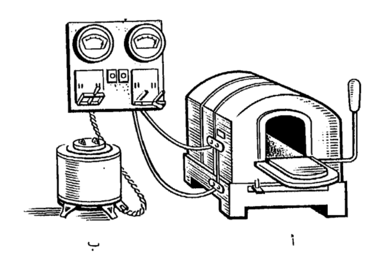
تستعمل من أجل تحميص الراسب بواتق من البورسلين أو الكوارتز أو البلاتين . وغالبا ما تستعمل فى المخابر المدرسية بواتق من البورسلين ، وهى على نوعين منخفضة ومرتفعة (الشكل ٩) . وتصنع مثل هذه البواتق بعدة حجوم تتميز بعضها عن بعض بالأرقام حيث تستعمل فى أغلب الأحيان البواتق رقم ٣ .

ولا بد من تسخين البواتق البورسلينية قبل الاستعمال ، ويتم ذلك إما فى فرن لافع muffle furnace (الشكل ١٠ ، أ) أو فرن بواتق crucible furnace (الشكل ١٠ ، ب) أو على مصباح غازى ، وفى درجة الحرارة التى يراد عندها تحميص الراسب فيما بعد .

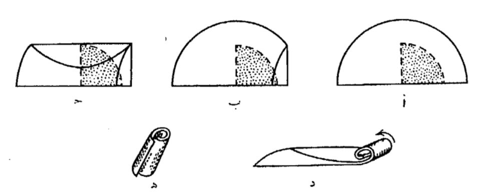
حرق ورقة الترشيح : تنفذ هذه العملية بطريقتين يتوقف اختيار إحداهما على خواص الراسب .



شكل ٩ . بواتق من البورسلين : أ ـ بواتق منخفضة ، ب ـ بواتق مرتفعة

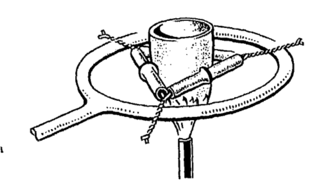


شكل ١٠ . الأفران الكهربائية :
أ ـ فرن لافع ، ب ـ فرن بواتق



شكل ١١ . طي ورقة الترشيح الحاوية على الراسب :
أ ، ب ، جـ ـ ثنى أطراف ورقة الترشيح ، د ـ لف الورقة ، هـ ـ اللفافة مع الراسب

١ ـ لا يتفاعل الراسب أثناء التحميص مع كربون ورقة الترشيح المتفحمة . وهذا هو حال الرواسب $Al(OH)_3$ و CaC_2O_4 وغيرهما . ففى هذه الحالات تحرق ورقة الترشيح مع الراسب . ولتحقيق ذلك تسحب ورقة الترشيح مع الراسب من القمع بحذر حيث تمسك من طرفها العلوى وتوضع على زجاجة نظيفة ثم تبسط عليها . وفى جميع هذه العمليات لا يجوز لمس الراسب بالأصابع . بعد ذلك تطوى ورقة الترشيح إلى نصفين بحيث يقع الراسب فى أحدهما (الشكل ١١ ، أ) ويثنى الطرف الأيمن (الشكل ١١ ، ب) ثم الطرف العلوى (الشكل ١١ ، جـ) . وبعد ذلك يظهر الراسب وكأنه موضوع فى رزمة (عندما تكون ورقة الترشيح كبيرة تثنى على طولها مرة أخرى) . وأخيراً تلف ورقة الترشيح على شكل لفافة (الشكل ١١ ، د ، هـ) بحيث يقع الراسب فى منتصفها ، وتوضع فى البوتقة .



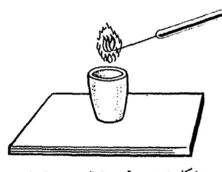
شكل ١٢ . تحميص البوتقة على المصباح

يوضع تحت نافذة سحب الغازات حامل حديدى مزود بحلقة عليها مثلث خزفى ، وتوضع البوتقة الحاوية لورقة الترشيح على هذا المثلث (شكل ١٢) . ويضبط لهب المصباح بحيث لا تشتعل الورقة فى البوتقة وإنما تتفحم ثم تترمد أى تتحول إلى رماد . فاذا اشتعلت ورقة الترشيح ، فان تيار الغازات الساخنة قد يحمل معه جسيمات الرماد والراسب مما يؤدى إلى ضياع قسم من الراسب . ولهذا يجب فى حال اشتعال ورقة الترشيح أن تغطى البوتقة بغطاء خزفى مخصص لهذا الغرض وأن يخفف لهب المصباح .

٢ ـ يتفاعل الراسب مع الكربون الناجم عن تفحم ورقة الترشيح : تختزل مركبات الفلزات النبيلة والمؤكسدات (oxidantes) والعديد من المركبات الأخرى لدى تفاعلها مع الكربون . ولهذا تنزع (على قدر الإمكان) رواسب هذه المركبات عن ورقة الترشيح قبل البدء بعملية الترميد (التحويل إلى رماد incineration) . ويتم ذلك بطرائق مختلفة .

الطريقة الأولى : توضع البوتقة المحمصة حتى ثبات كتلتها على ورقة مصقولة أو زجاج نظيف جاف . تفتح ورقة الترشيح ويصب الراسب بحذر فى البوتقة . وفى حال صعوبة انفصال الراسب عن ورقة الترشيح لا تفتح الورقة وإنما يضغط لدى صب الراسب ضغطا خفيفا وبأصبعين على الجدران الخارجية لمخروط ورقة الترشيح .

تلف ورقة الترشيح مع المتبقى عليها من الراسب على شكل لفافة متراصة كما هو وارد فى الحالة الأولى ، وتربط بسلك من البلاتين ثم تحرق فوق البوتقة كما هو مبين على الشكل ١٣ . أما جسيمات الراسب التى تسقط أثناء ذلك على الورقة ، فتجمع بحذر وتلقى فى البوتقة . هذا ويضاف الرماد إلى كتلة الراسب الأساسية .



شكل ١٣ . حرق ورقة الترشيح فوق البوتقة

الطريقة الثانية : بعد صب الراسب فى البوتقة المحضرة ، تلف ورقة الترشيح على شكل لفافة غير متراصة بحيث إنها تنفتح عند وضعها فى البوتقة وتعلق فى الجزء العلوى منها ، دون أن تمس الراسب الموجود فى القعر . وترمد ورقة الترشيح وهى فى هذا الوضع فوق المصباح حيث يتساقط الرماد عندئذ ويتجمع مع الراسب . وبعد ذلك تحمص البوتقة فى فرن لافح أو على المصباح .

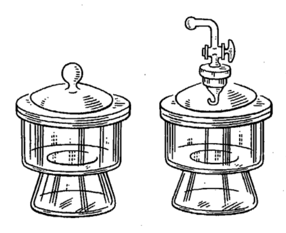
وفى كلتا الحالتين يجب فحص الورقة المصقولة (أو الزجاج) الموجودة تحت البوتقة فحصا جيدا وذلك بعد صب الراسب فى البوتقة . فاذا وجدت عليها

جسيمات من الراسب ، وجب جمع هذه الجسيمات ونقلها بحذر إلى البوتقة مستخدمين لذلك فرشاة صغيرة أو ريشة .

الطريقة الثالثة : يصب الراسب من رأس مخروط ورقة الترشيح دفعة واحدة على ورقة مصقولة ويغطى بكأس جاف . أما ورقة الترشيح فتلف ثم تحرق فى البوتقة . وبعدئذ يصب الراسب من فوق الورقة المصقولة إلى البوتقة حيث يحمص بالطريقة العادية .

تحميص الراسب : تقتصر عملية تحميص الراسب فى بعض الحالات على حرق ورقة الترشيح فى حين يبقى الراسب نفسه دون تغيير . وهذا ما يحدث مثلا عند حرق وتحميص ورقة ترشيح تحتوى على راسب من $BaSO_4$.

أما فى الحالات الأخرى ، فيتغير تركيب الراسب أثناء التحميص . فمثلا ، عند تعيين الأيونات Ca^{2+} ، ترسب هذه الأخيرة بأكسالات الأمونيوم على هيئة $CaC_2O_4 \cdot H_2O$. ويتكون CaO لدى تحميص هذا الراسب .



شكل ١٤ . المجففات

وبعد تحميص الراسب على مدى ساعتين تسحب البوتقة من الفرن بواسطة ملقط بوتقة معدنى وتوضع فى المجفف (desiccator) وهو وعاء محكم السد (الشكل ١٤) توجد فى الجزء السفلى منه مادة تمتص الماء وهى عادة كلوريد الكالسيوم المحمص . أما الجزء العلوى منه فأوسع من السفلى ويفصل عنه بصفيحة خزفية ذات ثقوب واسعة وتستخدم لحمل المواد المراد تبريدها .

والمجفف يحمى الراسب المحمص من رطوبة هواء المخبر . فلو وضع الراسب ليبرد فى جو الغرفة (حيث تبلغ الرطوبة النسبية ٦٠ ـ ٧٠ ٪) لامتص الرطوبة من الهواء وازدادت كتلته من جديد .

توزن البوتقة المبردة فى المجفف على ميزان تحليلى وتدون الكتلة الناتجة فى دفتر المخبر ، أما البوتقة فتحمص عشرين دقيقة أخرى وتبرد ثم توزن من جديد . فاذا تغيرت كتلتها بالمقارنة مع الكتلة السابقة بمقدار لا يزيد عن ٠,٠٠٠٢ جرام اعتبر التحميص منتهيا وشرع فى عملية الحساب . وتسمى هذه الوسيلة بالتحميص حتى ثبات الكتلة .

ويجب التنويه إلى أن استعمال الأفران الكهربائية التى تعطى درجة حرارة تصل إلى ١٠٠٠ ـ ١٢٠٠ °م يخفض عادة مدة التحميص إلى ٣٠ ـ ٦٠ دقيقة . هذا وإن استخدام مصباح غازى ذى لهب جيد مرتفع الحرارة يسرع عملية التحميص أيضا .

وتجدر الإشارة إلى أنه إذا ارتكب أثناء التحليل خطأ لا يمكن إصلاحه (كأن يترذذ المحلول مع الراسب أو يسيل قسم منه خارج ورقة الترشيح أو يضيع قسم من الراسب أو ما شابه ذلك) فلا يجوز متابعة التحليل نظراً لأن النتيجة ستكون خاطئة أصلا . وهكذا فإنه يتوجب بمجرد اكتشاف خطأ لا يمكن إصلاحه أن يعاد التحليل كله من جديد .

بند ١٣ ـ الحسابات فى التحليل الوزنى

إن الحسابات فى التحليل الوزنى بسيطة جدا فى أغلب الحالات . وهناك فى القسم التمهيدى أمثلة على القياسات الوزنية بأنواعها الثلاثة ويتضح من هذه الأمثلة أن الحساب فى النوعين الأولين يتلخص فى حساب الكمية بالنسب المئوية : إذ تعين النسبة المئوية التى تشكلها كتلة العنصر المراد قياسه ضمن كتلة الوزنة المأخوذة .

وفى الحالة الثالثة ، حيث يحول العنصر المراد قياسه إلى صيغة وزنية ، يجرى الحساب على مرحلتين :

١ ـ يحسب أولا عدد الجرامات من العنصر المراد قياسه الموجودة فى الكمية الحاصلة من الصيغة الوزنية (أو ما يقابلها) . وتستنتج هذه القيمة من النسبة بين الوزنين الجزيئيين (أو الذريين) للعنصر والصيغة الوزنية .

٢ ـ بعد ذلك (وكما هو الأمر فى الحالتين الأوليين) تحسب النسبة المئوية لكتلة العنصر المراد قياسه فى كتلة العينة المأخوذة كلها .

مثال : من وزنة مقدارها ٠.٣٢٨٨ جم لسبيكة تحوى Al . حصل بعد المعالجة اللازمة على ٠,١١٢٤ جم من Al_2O_3 . ما هى النسبة المئوية لـ Al الموجودة فى السبيكة ؟

لدى إجراء مثل هذا التحليل تذاب السبيكة فى أول الأمر فى حمض الهيدروكلوريك :

$$2Al + 6HCl \longrightarrow 2AlCl_3 + 3H_2$$

ويلى ذلك ترسيب الأيونات Al^{3+} بمحلول مائى من النشادر :

$$2AlCl_3 + 6NH_3 + 3HOH \rightleftharpoons 2Al(OH)_3 + 6NH_4Cl$$

وأخيراً يحمص الراسب من هيدروكسيد الألومنيوم :

$$2Al(OH)_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$$

فلحل هذه المسألة ، لا يستدعى الأمر أن تحسب أولا كمية $Al(OH)_3$ التى نتج منها ٠,١١٢٤ جم من Al_2O_3 ثم كمية $AlCl_3$ الموافقة لكمية $Al(OH)_3$ الحاصلة وأخيراً كمية Al التى نتجت منها الكمية المعنية من $AlCl_3$. ويظهر بجلاء من المعادلات الثلاث أن ذرتين من Al قد تحولتا فى نهاية الأمر إلى جزىء واحد من Al_2O_3 . فاستنادا إلى هذه العلاقة تحسب كمية Al الموجودة فى ٠,١١٢٤ جم من Al_2O_3 أى نسبة Al فى وزنة السبيكة :

Al_2O_3 — $2Al$

101.96 g — 53.96 g

0.1124 g — x g

$$x = \frac{0.1124 \times 53.96}{101.96} = a \text{ gramme Al}$$

ولا داعيَ لحساب القيمة العددية لـ a. فهذا الحساب يتطلب وقتا إضافيا لا مبرر له . ولهذا تحسب مباشرة كمية Al (بالنسب المئوية) الموجودة فى السبيكة :

$$0.3288\ g\ (\text{الوزنة}) \quad - \quad 100\ \%$$

$$a\ g \quad - \quad y\ \%$$

$$y = \frac{a \times 100}{0.3288} = \frac{0.1124 \times 53.96 \times 100}{101.96 \times 0.3288} = 18.09\ \%$$

تدخل عادة فى علاقة الحساب الأخيرة قيم متغيرة إما أن يشار إليها فى نص المثال أو أن يحصل عليها بنتيجة القياسات ، وهى مثلا : كتلة الوزنة وكتلة الراسب . كما تتضمن هذه العلاقة قيما ثابتة (كالأوزان الذرية والجزيئية مثلا) لا تتعلق بظروف المثال ولا بظروف التجربة ، وهى فى المثال المعنى الوزن الذرى لـ 2Al والوزن الجزيئى لـ Al_2O_3 . بيد أن نسبة القيم الثابتة هى قيمة ثابتة أيضا يمكن حسابها مسبقا والتعويض بها عن نسبة القيم الثابتة ، وهكذا نجد فى العلاقة السابقة أن :

$$\frac{2Al}{Al_2O_3} = \frac{53.96}{101.96} = 0.5292$$

وبالنتيجة تأخذ الصيغة الحسابية لهذا المثال الشكل التالى :

$$y = \frac{0.1124 \times 100}{0.3288} \times 0.5292 = 18.09\ \%$$

وتدخل القيمة 0.5292 فى جميع الحسابات وذلك عندما تعين نسبة Al من الصيغة الوزنية Al_2O_3 .

وتسمى النسبة بين الوزن المكافئ لكل من العنصر المراد قياسه وصيغته الوزنية بالعامل التحليلى (analytical factor) ويرمز إليه عادة بالحرف F .

وتدرج قيم العوامل التحليلية فى المراجع الموافقة .

ويعتبر استخدام العوامل التحليلية من الأمور المريحة وبخاصة عندما يحلل فى المخبر يوميا عدد كبير من عينات المادة الواحدة .

وعند الضرورة تحسب قيمة العامل التحليلي من النسبة بين الأوزان الجزيئية .

دقة الحسابات التحليلية : يجب دائما إجراء الحسابات فى العمل التحليلى بصورة منطقة ، ويقصد بذلك استخدام العدد اللازم فقط من الأرقام مع عدم حساب نتائج العمليات الوسطية . فاستخراج هذه النتائج يؤدى إلى إضاعة الوقت وازدياد احتمال ارتكاب الاخطاء . ويمكن تبسيط الحساب بأن تختصر فى الحساب المعقد (فى التحليل الحجمى بوجه خاص) جميع العمليات الوسطية وتوضع فى صيغة حسابية واحدة دون الحاجة إلى استخراج النتائج الوسطية (ولتسهيل الحساب يرمز إلى هذه النتائج بأحرف) .

لا يجوز أبداً إجراء الحساب بدقة أكبر من الدقة المطلوبة . وعلاوة على ذلك ، فانه يجب أن ندرك أن نتيجة الحساب لا يمكن أن تكون أدق من المعطيات الأصلية . وتتعين دقة الرقم الناتج كما يلى : فهى تقدر فى عمليتى الضرب والقسمة بعدد الأرقام المعنوية وفى عمليتى الجمع والطرح بعدد الأرقام العشرية .

ولا ينصح باجراء العمليات على الأرقام التقريبية (إن معظم الأرقام فى الحسابات التحليلية تقريبية) التى تختلف فى دقتها . ولهذا فانه لابد قبل الشروع فى عملية الحساب من تقريب جميع القيم المتوفرة وذلك حسب قاعدة الرقم الاحتياطى . ولتحقيق ذلك يترك فى كل قيمة من هذه القيم عدد من الأرقام المعنوية (أو الأرقام العشرية) أكبر برقم واحد منه فى القيمة الأقل دقة بين هذه القيم أو فى القيمة التى يجب الحصول عليها فى النتيجة النهائية .

ومن الممكن تقسيم جميع الحسابات التحليلية حسب درجة دقة نتائجها إلى فئتين:

١ ـ الحسابات التقريبية جدا ، والتى يترك فى نتائجها النهائية رقم معنوى واحد ، وأحيانا رقمان معنويان ، أما الأرقام الأصلية فتقرب مسبقاً بحيث يترك فيها رقم احتياطى واحد . وبهذه الطريقة يجب إجراء جميع الحسابات التمهيدية كمقدار الوزنة وكمية الكواشف المطلوبة وما شابه ذلك .

٢ ـ الحسابات ذات الدقة العالية حيث تتعين هذه الأخيرة بدقة المعطيات الأصلية

التى تتألف نتائجها عادة من ٤ ــ ٥ أرقام معنوية . وتنتمى إلى هذه الفئة الحسابات المتعلقة بنتائج التحاليل ، التى تتعين دقتها بدقة الوزن على الميزان التحليلى . ولا بد أن توافق هذه الدقة دقة جميع المعطيات الحسابية فى عمليات هذه الفئة .

تنظيم الحسابات وتدوين النتائج : لا تستخدم فى الحسابات التحليلية بصورة أساسية سوى عمليتين حسابيتين هما الضرب والقسمة . ولهذا يجب أن تجرى جميع حسابات الفئة الأولى بواسطة اللوغاريتمات . ويفضل لتسريع الحسابات استخدام الجداول اللوغاريتمية التى تعطى أربعة أرقام . وهنا يتم تقريب النتيجة أثناء عملية أخذ اللوغاريتم .

ويجب دوما إجراء الحساب حسب صيغة واحدة . فى دفتر المخبر تقسم ، قبل كل شئ ، الورقة إلى حقلين يخصص الحقل الأول للعمليات الحسابية وتبلغ مساحته ثلث مساحة الورقة ، بينما تسجل فى الحقل الثانى شروط المسألة والأسئلة والتناسبات المتعلقة بها ، وكذلك الصيغ الحسابية العامة .

وينظم فى الدفتر حل المسألة المذكورة أعلاه على النحو التالى :

الحقل العريض

أخذت وزنة مقدارها ٠,٣٢٨٨ جم من سبيكة تحوى Al . وبعد المعالجة الكيميائية اللازمة حصل على راسب من Al_2O_3 كتلته ٠,١١٢٤ جم . احسب النسبة المئوية للألومنيوم فى السبيكة .

(١) ما هو عدد جرامات Al الموجودة فى الراسب (وفى الوزنة) ؟

$$Al_2O_3 - 2Al \qquad x = \frac{0.1124 \times 2Al}{Al_2O_3}$$
$$0.1124 - x$$

$$\left.\frac{2Al}{Al_2O_3}\right| = F_{2Al/Al_2O_3} = 0.5292$$

$$x = 0.1124 \times 0.5292$$

(٢) ما هى النسبة المئوية للألومنيوم فى السبيكة ؟

$$0.3288\ g - 100\%$$
$$x \quad - y\%$$

$$y = \frac{x \times 100}{0.3288} = \frac{0.1124 \times 0.5292 \times 100}{0.3288} = 18.09\%$$

حقل الحسابات

$$\begin{aligned} & \log 0.1124 = \bar{1}.0507 \\ + \ & \log 0.5292 = \bar{1}.7237 \\ & \log 100 \quad = 2 \\ \hline & \qquad\qquad 0.7744 \\ - \ & \log 0.3288 = \bar{1}.5170 \\ \hline & \log y \qquad = 1.2574 \\ & y \qquad\quad = 18.09 \end{aligned}$$

هذا ولا حاجة مطلقا للمسودات عندما تنظم العمليات بالطريقة السابقة .

بند ١٤ ـ دفتر المخبر

يسجل الطلاب فوراً نتائج جميع القياسات والحسابات والمشاهدات أثناء سير التحليل فى دفتر المخبر ، وذلك حسب النموذج المقرر لذلك (انظر ص ٩٤) .

يهيأ نص العمليات مسبقا ويدون فى الدفتر بعد التفكير مليا بالخطوات المقترحة لعملية التحليل . وتترك فى هذا النص فراغات تسجل فيها أثناء العمل نتائج القياسات (كتلة الوزنة وكتلة البوتقة وحجم المحاليل وما شابه ذلك) .

وتسجل نتائج جميع القياسات فى دفتر المخبر مباشرة . ولا يجوز بأية حال من الأحوال تسجيل النتائج على أوراق منفصلة أو فى دفاتر المذكرات والجيب الخاصة . فضياع مثل هذه الأوراق أو الدفاتر يحتم إعادة التحليل من جديد .

ولا يحبذ إجراء أية تصحيحات فى الدفتر . فاذا صدف وجود كتابة غير صحيحة ، فانه يجب شطبها بخط رفيع وكتابة العبارة الصحيحة فوقها ثم تسجل على هامش الدفتر الأسباب التى دعت إلى إجراء هذا التصحيح .

يبدأ التسجيل فى دفتر المخبر برقم العملية واسمها . وبعد ذلك تسجل المعطيات التالية :

١ ـ خطوات عملية التحليل ومعادلات التفاعلات الجارية .

٢ ـ الحسابات التمهيدية :

(أ) حساب كتلة الوزنة : المعطيات الأولية ؛ الحساب .

(ب) حساب كمية المذيب : المعطيات الأولية ؛ الحساب .

(جـ) حساب كمية المرسب : المعطيات الأولية ؛ الحساب .

٣ ـ محضر عملية التحليل . تسجل فى هذا المحضر تسميات القياسات ونتائجها فقط . مثال ذلك :

بلغت كتلة البوتقة مع الوزنة بعد التحميص الأول ٩,٨٣٥٦ جم .. الخ .

٤ ـ حساب نتيجة التحليل :

(أ) المعطيات الأولية (الأوزان الذرية والجزيئية ، قيم العوامل وما شابه ذلك) .

(ب) التناسبات الضرورية .

(جـ) الصيغة الحسابية والنتيجة الحاصلة (تحسب على هامش دفتر المخبر) .

٥ ـ يومية التحليل . يدون فيها يوميا تاريخ اليوم الجارى وتسجل جميع العمليات المنجزة من العمل المعنى فى ذلك اليوم ومدة إنجازها وكذلك بعض الملاحظات والمشاهدات أثناء سير العمل .

يسجل كل عمل جديد على صفحة جديدة من الدفتر . وبما أن تهيئة دفتر المخبر تتم قبل البدء بعملية التحليل ، لذا تترك صفحة بيضاء بين نهاية العمل السابق وبداية العمل التالى .

ويعرض فى بند ٢٣ (ص٩٤) نموذج حول كيفية التسجيل فى دفتر المخبر .

بند ١٥ ـ الموازين وعملية الوزن

يستخدم الميزان لقياس الكتلة . فبواسطته يقارن بين قيمتى الكتلة الساكنة لجسمين أحدهما يراد وزنه والآخر نموذجى (السنجات) .

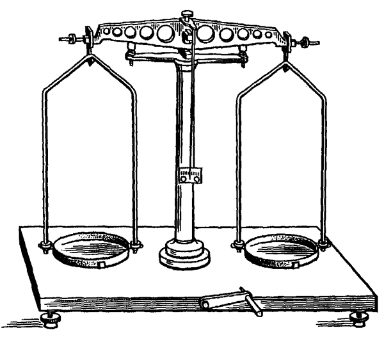
وتستخدم فى المخابر الكيميائية الحديثة ثلاثة أنواع من الموازين هى :

١ ـ الميزان الكيميائى التكنيكى (شكل ١٥) ويستعمل لتعيين الأوزان التقريبية للأجسام التى تصل كتلتها إلى ١ كج وبدقة تتراوح بين ٠,١ و ٠,٠١ جم (وذلك تبعا للحمولة الموضوعة عليه) .

٢ ـ الميزان التحليلى وتبلغ حمولته القصوى ٢٠٠ جم وتصل دقته إلى ٠,٠٠٠٢ جم .

٣ ـ الميزان الميكروئى ذو الحمولة القصوى البالغة ٢٠ جراما (أو ٢ جم) وتصل دقة الوزن فيه إلى عدة أجزاء مئوية من المليجرام .

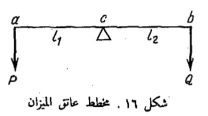
تكون الأجزاء الرئيسية فى هذه الأنواع الثلاثة من الموازين واحدة . ولا تختلف هذه الموازين بعضها عن البعض إلا بحجمها ودقة صنعها وبعض الأدوات الاضافية التى يزود بها البعض منها .



شكل ١٥ . الميزان الكيميائى التكنيكى

ويمثل الشكل ١٦ عاتق الميزان ذى الكفتين ، حيث نرى عليه النقطتين a ، b اللتين تمثلان مكان تطبيق القوى ، أما النقطة الواقعة بينهما فترمز إلى نقطة الارتكاز c ، وتسمى كل من المسافة ac و cb بساعد الميزان ويرمز إليهما على التوالى بـ l_1 ، l_2 .

وبالإضافة إلى الميزان ذى الكفتين يستخدم فى المخابر الكيميائية على نطاق واسع الميزان ذو الكفة الواحدة . ويعتمد مبدأ هذا الميزان على التشوه الذى يطرأ على نابض لولبى رفيع وذلك تحت تأثير قوة ثقل الجسم الموزون والذى تبلغ كتلته القصوى ٢٠٠ ملجم . فهذه الموازين التى تعتمد على تشوه الجسم المرن لا تقيس الكتلة وإنما تقيس قوة الثقل ، أو الوزن . وتتعلق قياساتها بالقيمة المحلية لتسارع (عجلة) قوة الثقل .



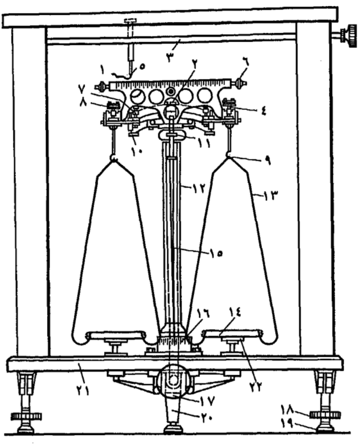
شكل ١٦ . مخطط عاتق الميزان

ولا يستغرق الوزن على الميزان ذى الكفة الواحدة سوى بضع ثوان . إذ توضع الوزنة على الكفة أو تعلق على كلاب الميزان وتقرأ النتيجة على اللوحة المدرجة .

بند ١٦ ـ الميزان التحليلى

الميزان التحليلى (شكل ١٧) جهاز قياس دقيق جدا لا يمكن بدونه إجراء أى تحليل بالطريقة الكيميائية .

تركيب الميزان التحليلى : يمكن تقسيم جميع أجزاء الميزان التحليلى إلى قسمين : (أ) أجزاء رئيسية و (ب) أجزاء مساعدة (أى الأجزاء التى تحافظ على سلامة الأجزاء الرئيسية وتسهل عملية الوزن) .

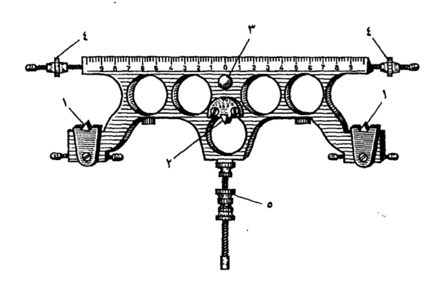


شكل ١٧ . الميزان التحليلى :

١ ـ العاتق ، ٢ ـ موشور الارتكاز المركزى ، ٣ ـ حامل الراكب ، ٤ ـ الموشور الجانبى ، ٥ ـ علاقة (أو خطاف) الراكب ، ٦ ـ صامولة التعيير الأفقية ، ٧ ـ قائمة مكبح العاتق ، ٨ ـ صفيحة الحلقة ، ٩ ـ علاقة الكفة ، ١٠ ـ ذراع مكبح العاتق ، ١١ ـ صامولة التعيير الرأسية ، ١٢ ـ عمود الميزان ، ١٣ ـ قوس الكفة ، ١٤ ـ كفة الميزان ، ١٥ ـ المؤشر ، ١٦ ـ لوحة التدريج ، ١٧ ـ مقبض المكبح ، ١٨ ـ ساق الاستناد الأمامية ، ١٩ ـ مسند الساق ، ٢٠ ـ ساق الاستناد الخلفية ، ٢١ ـ اللوحة الرئيسية ، ٢٢ ـ مسند مكبح الكفة

إن العاتق هو الجزء الرئيسى الهام فى جميع الموازين ذات الكفتين بما فى ذلك الموازين التحليلية .

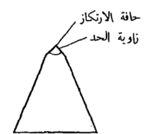
وعاتق الميزان التحليلى عبارة عن صفيحة تشبه المستطيل أو المثلث (شكل ١٨) . وتتخللها فجوات صنعت خصيصا لتخفيف كتلة الصفيحة . ويجب أن



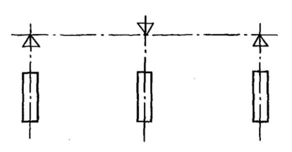
شكل ١٨ . عاتق الميزان التحليلى :
١ ـ موشورا الحمل ، ٢ ـ موشور الارتكاز ، ٣ ـ منظم ارتفاع موشور الارتكاز ، ٤ ـ صامولتا التعيير الأفقيتان ، ٥ ـ صامولة التعيير الرأسية

تكون المادة التى يصنع منها العاتق متينة وخفيفة بقدر الإمكان . ولهذا يصنع العاتق من البرونز أو سبيكة من الألومنيوم والمغنسيوم .

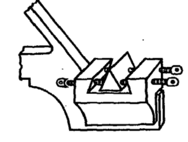
وأهم جزء فى العاتق هو المواشير ، التى تقوم بدور نقاط الارتكاز ونقاط تطبيق القوى . ويجب أن تكون المادة التى تصنع منها المواشير قاسية جدا ، والهدف من ذلك هو المحافظة على حافة الموشور الحادة من التلف وتأمين مفصل متحرك ذى احتكاك أصغرى . وتستعمل لهذا الغرض عادة المعادن كالعقيق agate أو العقيق الأبيض chalcedony



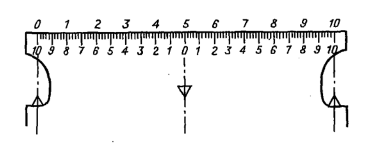
شكل ١٩ . موشور الميزان



شكل ٢٠ . مخطط موضع المواشير
على عاتق الميزان



شكل ٢١ . تثبيت الموشور على
العاتق



شكل ٢٢ . لوحة التدريج المخصصة للراكب . يبدأ الترقيم السفلى من
الصفر الكائن فى وسط اللوحة بينما يبدأ الترقيم العلوى من اليسار

وموشور الميزان ثلاثى السطوح ومتساوى الساقين (الشكل ١٩) . وتسمى الزاوية عند قة الموشور بزاوية الحد وهى أكبر بكثير من الزاوية التى يشكلها السطحان الجانبيان للموشور . ولو كان الأمر عكس ذلك لكانت حافة الموشور حادة جدا وأدى ذلك إلى تلفه بسرعة . وتتوضع المواشير على العاتق وفق قاعدة معينة وهى : أن محاور جميع المواشير يجب أن تكون متوازية فيما بينها ومتعامدة مع مستوى العاتق ، ويجب أن تقع حافات الارتكاز الثلاث فى مستوى واحد (الشكل ٢٠) . ويسمى الخط المستقيم المار بمنتصفات المواشير الثلاثة بخط المواشير . وتثبت المواشير على العاتق بواسطة ما يسمى بالسرج وبراغى الاستناد (شكل ٢١) . وهذا التثبيت يجب أن يكون متينا جدا ، نظراً لأن أى انزياح للمواشير مهما كان طفيفا يجعل الميزان غير دقيق .

ويجهز الميزان بلوحة مدرجة تقع فى القسم العلوى من العاتق المستطيل بينما تثبت فى العاتق المثلثى الشكل على قاعدة خاصة بارزة إلى الأمام (شكل ٢٢) . وترتبط تدريجات اللوحة ارتباطا دقيقا بوضع المواشير على العاتق : فالتدريجة الوسطى تقع فى مستوى عمودى على خط المواشير ويمر خلال الحافة الحادة للموشور الأوسط (موشور الارتكاز) ، أما التدريجتان الجانبيتان ، فتقعان مباشرة فوق حافتى الموشورين الجانبيين (موشورا الحمل) .

ويمكن أن ترقم التدريجات على اللوحة المدرجة بأشكال مختلفة . إذ ينسب عادة إلى التدريجة الوسطى الرقم "0" ويعطى الرقم "10" للتدريجتين الجانبيتين (سلم سارتوريوس) وفى نظام آخر (سلم بونجيه) يكون الرقم "0" على اليسار والرقم "5" فى المنتصف والرقم "10" على اليمين . إذن ، فكل ساعد من ساعدى العاتق مقسم تقسيما دقيقا إلى عشر (أو خمس) تدريجات كبيرة . وتقسم كل تدريجة كبيرة بدورها إلى خمس أو عشر تدريجات صغيرة . وينتج من ذلك أن كل تدريجة كبيرة فى السلم المدرج تعادل تماما ٠,١ من طول الساعد وتساوى التدريجة الصغيرة ٠,٠٢ أو ٠,٠١ من طول الساعد .

تستخدم اللوحة المدرجة فى تعيين الرقمين الثالث والرابع بعد الفاصلة فى نتيجة الوزن . ويستعان لهذا الغرض براكب (rider) (انظر ص٦٦) يمكن نقله على اللوحة المدرجة من مكان إلى آخر وذلك بواسطة أداة مؤلفة من محورين ثابتين

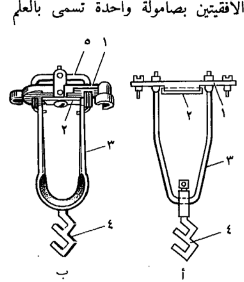
للتوجيه وآخر متحرك ومزود بكلاب (خطاف) وتقع جميعها فوق العاتق .

ولمراقبة اهتزازات العاتق هناك مؤشر طويل مثبت فى منتصف العاتق وتنوس نهايته السفلى أمام لوحة مدرجة صغيرة مثبتة فى قاعدة عمود الميزان ومقسمة عادة إلى ٢٠ تدريجة غير مرقمة .

وتتم موازنة العاتق ، أو بتعبير آخر ، إزاحة مركز ثقله ، بواسطة ثلاث صواميل تعيير تتحرك على محاور من الصلب مزودة بسن لولبى ومثبتة فى أطراف العاتق . ومن بين صواميل التعيير الثلاث هذه هناك صامولتان أفقيتان تستخدمان لإزاحة مركز ثقل العاتق نحو اليمين أو اليسار . أما صامولة التعيير الثالثة ، والتى تتحرك فى مستوى شاقولى (تتحرك غالبا على محور المؤشر) ، فتختص لرفع أو خفض مركز ثقل العاتق . ويستعاض أحيانا عن صامولتى التعيير الأفقيتين بصامولة واحدة تسمى بالعلم (شكل ٢٣) .

شكل ٢٣ . « العلم » (١) وصامولة التعيير الرأسية (٢)

وهناك اتصال متحرك بين العاتق وبقية أجزاء الميزان تؤمنه الوسائد وهى عبارة عن ألواح مسنفرة تصنع من المادة نفسها التى يصنع منها الموشور . وأثناء العمل تلامس الحافة الحادة من كل موشور الوسادة . ويستند الموشور الأوسط (موشور الارتكاز) إلى وسادته أثناء الوزن ، فى حين تكون الوسادة معلقة على كل من الموشورين الجانبيين (موشورا الحمل) اللذين تتجه حافتاهما الحادتان إلى الأعلى .

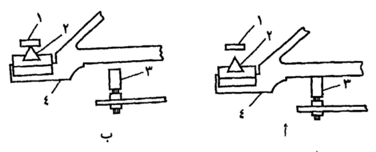


شكل ٢٤ . الحلقات :
أ ـ حلقة لا تتفكك ؛ ب ـ حلقة تتفكك ؛ ١ ـ صفيحة ، ٢ ـ وسادة ، ٣ ـ قوس لتعليق الكفة ، ٤ ـ كلاب ، ٥ ـ قوس الارتكاز

وللعاتق قاعدة هى عمود الميزان المثبت جيداً على اللوحة الرئيسية (القاعدة الرئيسية) . وتوجد فى أعلى العمود وسادة مخصصة لموشور الارتكاز للعاتق .

ويتصل عاتق الميزان بالكفتين بواسطة حلقات تثبت فيها الوسائد . وتختلف هذه الحلقات من ميزان إلى آخر . فهناك حلقات غير قابلة للفك (شكل ٢٤ ، أ) وتتألف من صفيحة ١ تلتصق بها الوسادة ٢ من الأسفل . ويثبت فى الصفيحة قوس ٣ مزود بكلاب ٤ تعلق فيه كفة الميزان . وتستعمل أيضا حلقات يمكن تفكيكها (الشكل ٢٤ ، ب) .

يعلق قوس الكفة بكلاب الحلقة . وتتميز كفة الميزان التحليلى عن كفة الميزان الكيميائى التكنيكى فى أنها عبارة عن صفيحة دائرية مقعرة قليلا وحافتها منثنية نحو الأسفل . فمن كفة بهذا الشكل يمكن بالفرشاة وبسهولة نزع أية قذارة تقع عليها .



شكل ٢٥ . الأوضاع المختلفة للمواشير والوسائد :

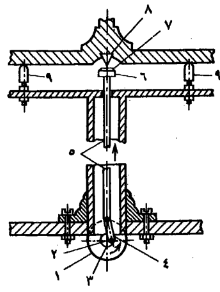
أ ـ المكبح مقفل : يستند العاتق ٤ على نقطة الارتكاز ٣ وينفصل الموشور ٢ عن الوسادة ١ ؛
ب ـ المكبح مفتوح (أثناء الوزن) : وهنا يرتفع العاتق عن نقطة الارتكاز ويتلامس الموشور مع الوسادة

أداة الكبح : يعتبر المكبح arrester الجزء الهام بين الأجزاء المساعدة فى الميزان التحليلى . وهو مخصص لفصل الموشور عن الوسادة لدى الانتهاء من عملية الوزن (شكل ٢٥) . وإذا لم يكبح الميزان فان الحافة الحادة للموشور تتلف بسرعة وذلك من جراء ارتكازها الدائم على الوسادة حيث يزداد الاحتكاك ويفقد الميزان حساسيته .

ويجب أن نتذكر أن مواشير الميزان الهشة والحادة ، وبخاصة الموشور الأوسط ، تتحمل أثناء عملية الوزن حملا كبيرا . ويبلغ الحمل الأعظمى عند الميزان التحليلى

٢٠٠ جم . أما الحمل الأعظمى المطبق على الموشور الأوسط ، فيساوى مجموع كتلة كل من الجسم الموزون والسنجات والعاتق أى حوالى ٠,٥ كجم . فاذا استمر تأثير هذا الحمل فترة طويلة أدى ذلك بسرعة إلى تعطل الموشور.

تختلف أدوات الكبح من ميزان إلى آخر. ويمثل الشكل ٢٦ أبسط هذه الأدوات وهو مكبح ذو قوائم ثابتة . فلدى تدوير مفتاح المكبح ١ فإن القرص اللامتمركز ٣ (الاكسنتريك excentric) المتصل معه يدفع وسادة ٧ الموشور الأوسط ٨ بواسطة ذراع التوصيل ٤ والعمود المنزلق ٥ . عندئذ تتلقف الوسادة الموشور ٨ وترفع العاتق الذى كان مستنداً قبل ذلك على القائمتين ٩ . وعندما يفتح المكبح يصبح بإمكان العاتق أن ينوس نظراً لأن مواشيره تتلامس مع الوسائد الخاصة بها. ويحصل عكس ذلك عند إغلاق المكبح : إذ تهبط وسادة موشور الارتكاز ويستند العاتق على القائمتين ٩ . وتتشكل بين المواشير الثلاثة والوسائد فجوات متساوية لا يتعدى طولها ٠,٣ ملم ، ذلك أن الفجوات الكبيرة قد تؤثر تأثيراً سلبياً على سلامة المواشير.



شكل ٢٦ . مخطط آلية الرفع فى جهاز الكبح :

١ - مفتاح المكبح ، ٢ - محور ، ٣ - قرص لا متمركز ، ٤ - ذراع توصيل ، ٥ - عمود منزلق ، ٦ - رأس ، ٧ - وسادة ، ٨ - الموشور المركزى ، ٩ - قوائم

وفى أدوات الكبح الأخرى ترتفع القائمتان محررة بذلك موشور ارتكاز العاتق عن الوسادة كما تنفصل الحلقات عن المواشير.

تتلامس المواشير مع الوسائد عند فتح المكبح . ولهذا فان تدوير مفتاح المكبح يجب أن يتم ببطء وسلاسة وإلا اصطدمت الوسائد بالمواشير بصدمة وأدى ذلك إلى تلفها .

يتعلق عمر الميزان بعمل المكبح الذى يجب أن تراقب حالته باهتمام . وفى حال اكتشاف عطل فيه ينبغى إعلام الأستاذ أو محضر المخبر بذلك فوراً .

ويعمل مع مكبح العاتق فى آن واحد مكبح الكفتين الذى يلتقط الكفتين من الأسفل ويمنعها من الاهتزاز عندما يكون المكبح مغلقاً . وفى بعض الموازين لا يوجد مكبح متحرك للكفتين وإنما تستند الكفتان عند غلق المكبح على ركيزتين موجودتين تحتهما .

يجب أن تقع جميع حوافى المواشير الحادة أثناء عملية الوزن فى مستوى أفقى وأن يأخذ عمود الميزان وضعاً عمودياً تماماً . ولضبط سوية الميزان هناك قائمتان أماميتان ملولبتان مثبتتان فى قاعدة الميزان الأساسية . فلإعطاء عمود الميزان وضعاً عمودياً تدار القائمتان الملولبتان فى هذا الاتجاه أو ذاك مع مراقبة الشاقول المثبت وراء أو إلى جانب العمود ، وتستمر العملية إلى أن يتطابق حد الشاقول مع قمة المخروط المثبت على قاعدة عمود الميزان .

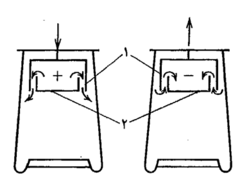
ولكى لا تغرز نهايتا القائمتين الحادتان فى الطاولة توضع تحتهما بطانة معدنية ذات تجويف .

يجب أن تكون قاعدة الميزان التى تركب عليها جميع أجزائه متينة جداً . وهى تصنع غالبا من الزجاج الأسود أو الرخام (المرمر) . ولحماية الميزان من الغبار وتيارات الهواء يوضع ضمن صندوق خشبى زجاجى ذى نافذتين جانبيتين ، تستخدمان أثناء الوزن . هذا ويمكن رفع الواجهة الأمامية للصندوق نحو الأعلى حيث يلجأ إلى ذلك أثناء تجميع أو تصليح الميزان وأثناء صيانته .

المخمد damper : يقوم عاتق الميزان التحليلى من النوع المذكور أعلاه بحركات اهتزازية وذلك عندما يخرج عن حالة التوازن . ويتضاءل دور الاهتزازات ببطء شديد مما يجعل عملية الوزن تستغرق وقتاً طويلاً . وتسمى مثل هذه الموازين بالموازين الدورية .

وإلى جانب الموازين الدورية ، هناك موازين لا دورية تكبح فيها الحركات الاهتزازية للعاتق والمؤشر بواسطة آلة خاصة تدعى المخمد (أو المهدئ) .

ويتألف المخمد من كأسين خفيفين يتجه قعراهما نحو الأعلى وهما مثبتان على قوسى كفتى الميزان (شكل ٢٧) . وهما يغطيان ، بدون أى احتكاك ، كأسين آخرين مثبتين بعمود الميزان . وعندما يهبط الساعد الأيمن للميزان يركب الكأس المتحرك على الكأس غير المتحرك وينضغط عندئذ الهواء الموجود داخل الكأسين حيث يكبح حركة العاتق لدى خروجه من خلال الفتحة الضيقة الكائنة بين الكأسين . ومع هبوط الساعد الأيمن للميزان يرتفع الساعد الأيسر فى آن واحد ويدخل الهواء إلى الفراغ الكائن بين الكأسين . فبنتيجة هذا الكبح الثنائى يتوقف عاتق الميزان بسرعة عن الاهتزاز . وعندما تكون كفتا الميزان فارغتين فإن مؤشر العاتق يشير فوراً إلى نقطة الصفر .



شكل ٢٧ : المخمد :

١ ـ كأس متحرك يثبت على كفة الميزان ،
٢ ـ كأس ثابت . عند خفض الكفة اليسرى ورفع الكفة اليمنى يتشكل ضغط فى الكأس الأيسر ويتفرغ الكأس الأيمن من الهواء . تدل الأسهم على حركة الهواء

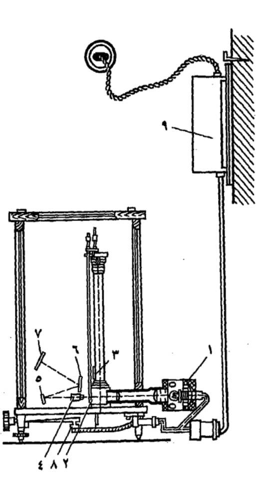
راسم الوزن weightograph : عند تكرار عملية الوزن تتعب عينا المحلل الكيميائى من جراء مراقبة اهتزاز المؤشر وقراءة التدريجات الصغيرة على لوحة المؤشر المدرجة . كما أن الميكروسكوب والمرآة المقعرة اللذين يستخدمان لتكبير المؤشر وتسهيل قراءة تدريجات لوحته يتعبان العينين أيضا . ولهذا تزود الموازين الحديثة بأداة مطورة تساعد على قراءة وحساب التدريجات على لوحة المؤشر وتسمى هذه الأداة براسم الوزن وهو ممثل على الشكل ٢٨ .

كيفية نقل السنجات : تزود الموازين التحليلية الحديثة بأداة تسمح بوضع السنجات على الكفة دون لمسها مباشرة . فى بعض أنواع الموازين يستعمل مفتاح خاص لنقل السنجة المطلوبة ووضعها على كفة الميزان ثم رفعها عنها عند الضرورة . وغالبا ما يتم نقل السنجات الخفيفة فقط (أقل من جرام) بهذه الطريقة الآلية . أما السنجات الثقيلة ، فتنقل ، كالعادة بالملقط .

والميزان ADB – 200 (شكل ٢٩) هو الميزان التحليلى ذو المخمد الأكثر انتشاراً فى مخابرنا . فهو يسمح بنقل جميع السنجات الأقل من الجرام بواسطة مفتاح واحد مزدوج .

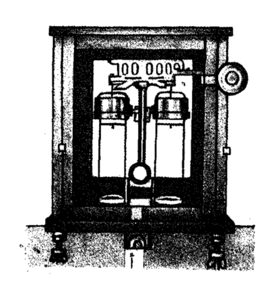
توجد فى الطرف الأيمن من عاتق هذا الميزان صفيحة خفيفة من الألومنيوم ، وهى تقع تماما فوق الحافة الحادة للموشور الأيمن ، وتكون متعامدة مع عاتق الميزان . ويمكن أن تهبط على هذه الصفيحة السنجات من فئة المليجرامات وذلك بواسطة أذرع تدار بالمفتاح . وهذه السنجات عبارة عن حلقات مصنوعة من أسلاك من الألومنيوم مختلفة المقطع .

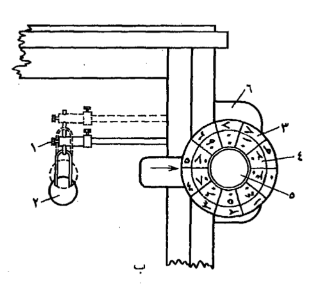
وعندما يقع الصفر الموجود على قرصى المفتاح ٣ و ٤ أمام السهم يعنى ذلك أن جميع السنجات مرفوعة ولا تلامس الصفيحة . وعند تدوير قرصى المفتاح وتحويلها إلى وضع ثابت آخر تهبط الأذرع وتتحرر بعض السنجات (أو كلها) من الكلابات التى تعلق عليها ، و «تجلس» على الصفيحة . وتشير الأرقام الموجودة أمام السهم على قرصى المفتاح إلى كتلة السنجات المحملة بالمليجرامات (تبلغ هذه الكتلة ٥٨٠ ملجم على الشكل ٢٩) . فى هذه الحالة يكون العاتق محملاً بالسنجات : ٠,٥٠٠ و٠,٠٥٠ و٠,٠٢٠ و٠,٠١٠ جم .



شكل ٢٨ . راسم الوزن :

١ ـ جهاز الاضاءة ، ٢ ـ لوحة تدريج صغيرة شفافة ، ٣ ـ لوحة تدريج كبيرة ، ٤ ـ مكثف ، ٥ ـ المرآة الأولى ، ٦ ـ المرآة الثانية ، ٧ ـ شاشة شفافة ، ٨ ـ المفتاح ، ٩ ـ محول



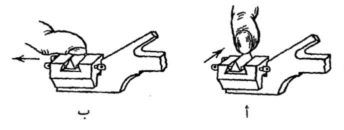


شكل ٢٩ . الميزان ذو المخمد ADB – 200 :

أ ــ المظهر الخارجى ؛ ب ــ آلية وضع السنجات من فئة المليجرامات على عاتق الميزان ؛ ١ ــ ذراع لرفع وتعليق السنجات على عاتق الميزان ، ٢ ــ سنجة من فئة المليجرامات على شكل حلقة ، ٣ ــ القرص الخارجى للمفتاح ، ٤ ــ القرص الداخلى للمفتاح ، ٥ ــ المفتاح ، ٦ ــ علبة تحريك الذراع

أما الأجزاء من الألف والعشرة آلاف من الجرام فتقرأ من اللوحة المدرجة التى تظهر على شاشة راسم الوزن .

إن استعمال الموازين اللادورية بسيط ومريح جداً ، كما أن عملية الوزن تتم عليها بسرعة كبيرة . بيد أن هذه الموازين أقل حساسية من الموازين الدورية . فإذا كانت التدريجة الصغيرة على لوحة المؤشر فى الموازين الدورية تعادل ٠,٣ ملجم ، فإنها تساوى فى الموازين ذات المخمد ١ ملجم ويعود السبب فى ذلك إلى أن عاتق الميزان ذا المخمد يكون مثقلاً جداً بالمخمد وغيره من الأدوات وذلك بالمقارنة مع عاتق الميزان الدورى . وكما سنبين أدناه ، فإن كتلة عاتق الميزان تتناسب تناسباً عكسياً مع حساسيته . ولهذا ينبغى استعمال الموازين الدورية عند القيام بأبحاث علمية على درجة كبيرة من الدقة .



شكل ٣٠ . اختبار درجة استهلاك المواشير :

أ ـ الظفر ينزلق على الحافة ، ب ـ الموشور « يسحج » الظفر

ثبات نتائج الميزان : يجب أن يعطى الميزان نتائج واحدة عندما يعاد وزن جسم واحد ذى كتلة ثابتة لا تتغير . وتتوقف خاصة الميزان هذه على صحة تعيير وضبط الميزان وحالة المواشير الموجودة فيه . فإذا طرأ على الموشور عطب ما (كأن يتثلم أو يتشقق مثلاً) فلن يعطى الميزان عندئذٍ نتائج صحيحة حتى ولو كان معايراً ومضبوطاً بشكل صحيح . وتختبر حدة حافة الموشور بالظفر : فعند تمرير الظفر (طرف الظفر) على طول الحافة الحادة للموشور يجب ألا نشعر بأى اعوجاج أو عدم استواء (الشكل ٣٠ ، أ) . وعند تمرير الظفر (وهو منبسط) على عرض الموشور (الشكل ٣٠ ، ب) فإن على الحافة الحادة للموشور أن «تسحج الظفر» . وإذا انزلق الظفر على الحافة دل ذلك على أن الموشور غير صالح للاستعمال . ومن البديهى أن هذا الاختبار لا يجرى إلا بعد رفع العاتق .

حساسية الميزان : تزداد حساسية الميزان كلما ازدادت زاوية انحراف العاتق تحت تأثير قوة واحدة . ومن الأفضل ألا يعبر عن حساسية الميزان بمقدار الزاوية وإنما بمقدار القوة أى الحمل الإضافى المطبق على أحد ساعدى العاتق والذى يسبب انحراف المؤشر انحرافاً معيناً (شكل ٣١) . ويسمى الحمل الإضافى (بالمليجرام) المطبق على العاتق ، والذى يسبب انحراف المؤشر بمقدار تدريجة واحدة بقيمة التدريج . وهذه القيمة تعبر عن حساسية الميزان أيضاً ، وهى تتناسب تناسباً عكسياً معها . فعندما تكون قيمة التدريج $\frac{1}{2}$ ملجم ، فإن الحساسية تساوى عندئذ تدريجتين .

شكل ٣١ . انحراف مؤشر العاتق لدى تطبيق ثقل فائض على أحد الساعدين :
P ــ القوة المسببة للانحراف ،
α ــ زاوية انحراف المؤشر

ويعبر رياضيا عن حساسية الميزان بالعلاقة التالية :

$$\tan \alpha = \frac{Pl}{qd}$$

حيث P ــ الحمل أو الوزن الذى يسبب انحراف العاتق ،

l ــ طول العاتق ،

q ــ كتلة العاتق ،

d ــ المسافة بين مركز ثقل العاتق ونقطة ارتكازه (أى الحافة الحادة للموشور الأوسط) .

يتضح من هذه العلاقة أن انحراف المؤشر يتناسب طرداً مع القيمتين P و l وعكسا مع القيمتين q و d. وبتعبير آخر ، فان انحراف المؤشر يزداد كلما ازداد الحمل أو الوزن الاضافى وطول العاتق ، وهو يتضاءل كلما ازداد ثقل العاتق وازدادت المسافة d .

وبالرغم من أن طول العاتق يقع فى بسط المعادلة ، إلا أنه لا تصنع موازين تحليلية ذات عاتق طويل ذلك أن العاتق الطويل يتعرض لانحناء أكبر منه عند العاتق الصغير ، وهذا يفرض أن يكون أكثر متانة وبالتالى أكثر ثقلا علما بأن كتلته ستزداد بسرعة أكبر بكثير من طوله .

ولكى يتمتع الميزان بحساسية جيدة (تبلغ قيمة التدريج حوالى ٠,٣ ملجم ولا يجوز أن تتعدى بأية حال من الأحوال ١ ملج) يجب أن يقع مركز ثقل عاتقه عند الحافة الحادة لموشور الارتكاز على أن يكون أخفض منها قليلا ، وألا يعلو عليها أبدا .

وإذا رفعت صامولة التعيير العمودى إلى نقطة أعلى من الحافة الحادة لموشور الارتكاز (أى يصبح مركز ثقل العاتق أعلى من نقطة الارتكاز) وقعت الجملة عندئذ فى وضع توازن غير مستقر . ولن يستطيع مثل هذا العاتق النوسان أبدا . فعند وضع حمل مؤقت ما على إحدى كفتى هذا العاتق تهبط هذه الكفة وتبقى مستقرة فى هذا الوضع نظراً لأن مركز ثقل العاتق يقع آنذاك فى أخفض نقطة من نقاطه المحتملة . والآن عندما يطبق حمل على الساعد الآخر من العاتق بحيث يرتفع مركز ثقل هذا الأخير ويتحول إلى الجهة الأخرى من نقطة الارتكاز ، تهبط الكفة الثانية وتبقى على هذا الوضع مرة أخرى . وتسمى هذه الظاهرة بـ « انقلاب » العاتق .

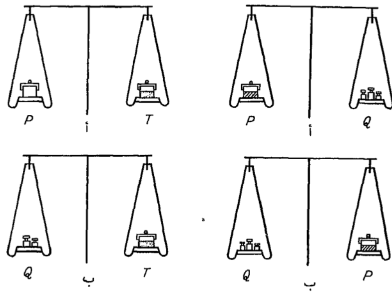
وإذا خفضت كثيراً صامولة التعيير العمودى فى هذا الميزان ساءت حساسية الأخير إلى حد كبير .

عدم تساوى ساعدى الميزان : يجب أن يكون ساعدا الميزان التحليلى متساويين تماما وإلا اختلفت كتلة السنجات عن كتلة الجسم الموزون حتى ولو كان الميزان فى حالة توازن .

ولمعرفة ما إذا كان ساعدا الميزان متساويين أم لا ، لكان من أبسط الأمور لتحقيق ذلك أن يوضع على الكفتين حملان متساويان تماما . بيد أنه لا يجوز استعمال السنجات لهذا الغرض نظراً لأن السنجات ذات تصحيح معين إذ أن كتلتها الحقيقية لا تساوى دائما الكتلة المسجلة عليها . فللتأكد من تساوى ساعدى الميزان يوضع جسم ما على كفته اليسرى وتوضع السنجات على الكفة اليمنى إلى أن يتحقق التوازن . بعد ذلك ينقل الجسم إلى الكفة اليمنى والسنجات إلى الكفة اليسرى . فإذا بقى التوازن على حاله دل ذلك على أن ساعدى الميزان متساويان .

ويجب أن يكون واضحاً لنا أن عدم تساوى ساعدى الميزان لا يمكن إزالته بضبط هذا الأخير بواسطة صواميل التعيير. فإصلاح هذا الأمر لا يتم إلا من قبل العامل الأخصائى فى الموازين التحليلية.

وكما أنه لا يوجد جسمان متساويان تماما، كذلك لا يوجد ميزان يتساوى ساعداه تساويا مطلقا. ولهذا يرتكب دائما أثناء عملية الوزن خطأ ما ناجم عن عدم تساوى ساعدى الميزان. ويكون هذا الخطأ عادة طفيفا جدا إلا أنه لا يسمح به فى الأعمال التى تتطلب دقة عالية. وهناك ثلاث طرائق لعملية الوزن يمكن فيها تفادى الأخطاء الناجمة عن عدم تساوى الساعدين وهى : طريقة الوزن المضاعف وطريقة الابدال وطريقة منديلييف.



شكل ٣٢. طريقة الوزن المضاعف التى تستبعد الخطأ الناجم عن عدم تساوى ساعدى الميزان :
أ ـ الجسم المراد وزنه (P) على الكفة اليسرى ،
ب ـ الجسم المراد وزنه على الكفة اليمنى

شكل ٣٣. طريقة الابدال (الوزن على ساعد واحد) :
P ـ كتلة الجسم المراد وزنه ،
T ـ كتلة المادة الموازنة للجسم ،
Q ـ كتلة السنجات

طريقة الوزن المضاعف : يوزن الجسم فى أول الأمر وهو على الكفة اليسرى للميزان ثم يوزن على الكفة اليمنى. فاذا كان ساعدا الميزان غير متساويين ،

اختلفت نتيجتا الوزن . وتساوى عندئذ كتلة الجسم الحقيقية الوسط الحسابى (أو بتعبير أدق الوسط الهندسى) لهاتين النتيجتين (شكل ٣٢) .

طريقة الابدال : تعتمد هذه الطريقة على المبدأ التالى وهو أن القيمتين اللتين تساوى كل منهما على انفراد قيمة ثالثة ، متساويتان فيما بينهما . ويتم الوزن فى هذه الطريقة بأن يوضع الجسم المراد وزنه على الكفة اليسرى وتوضع على الكفة اليمنى قطع فلزية أو أى شئ آخر حتى يتم التوازن (شكل ٣٣ ، أ) . وبعد ذلك يرفع الجسم (ويترك ما يقابله على الكفة اليمنى على حاله) وتوضع بدلا منه على الكفة نفسها سنجات حتى يتم التوازن (أى توزن القطع المقابلة للجسم) . فيكون مجموع كتل السنجات مساويا كتلة الجسم حتى ولو كان ساعدا الميزان غير متساويين .

وغالبا ما تستخدم هذه الطريقة فى تعيير السنجات ، وفى وزن الأجسام الثقيلة (حتى ١ كجم) وزنا دقيقا على الميزان الكيميائى التكنيكى .

طريقة منديلييف : عند الوزن بهذه الطريقة توضع على الكفة اليسرى سنجات تساوى كتلتها الحد الأعظمى للوزن المسموح به على هذا الميزان . وتوضع على الكفة اليمنى قطع فلزية أو أى شئ آخر حتى يتم توازن الميزان . بعد ذلك يوضع الجسم المراد وزنه على الكفة التى توجد عليها السنجات ويرفع قسم من السنجات حتى يعود التوازن من جديد . فتساوى عندئذ كتلة السنجات المرفوعة كتلة الجسم المراد وزنه . وتتلخص مزية طريقة منديلييف فى أن عملية الوزن فيها تجرى دائما تحت حمل واحد للميزان ، فى حين أن اختلاف الحمل ينعكس بصورة جلية على حساسية الميزان .

الميزان ذو الكفة الواحدة : يستعمل فى المخابر على نطاق واسع ما يسمى بالميزان ذى الساعد الواحد الذى من الأصح تسميته بالميزان ذى الكفة الواحدة نظراً لأنه يوجد فيه ، كغيره من الموازين السابقة الذكر ، ساعدان يثبت على أحدهما حمل دائم وثابت (الحمل المضاد) . ويوازن هذا الحمل مجموعة السنجات والكفة الوحيدة المتصلة مع نهاية الساعد الآخر بواسطة موشور ووسادة . يوضع الجسم المراد وزنه على الكفة ويرفع قسم من السنجات بواسطة أداة

ميكانيكية إلى أن يتوازن العاتق حيث يمكن تعيين ذلك عن طريق راسم الوزن . عندئذ تساوى كتلة السنجات المرفوعة كتلة الجسم المراد وزنه . وهذا الميزان مريح جدا فى العمل كما أن وجود مخمد فيه يسرع كثيراً عملية الوزن . إلا أن له نفس العيوب التى تتصف بها جميع الموازين ذات المخمد .

بند ١٧ ـ السنجات التحليلية

مجموعات السنجات التحليلية (المثاقيل) : المثاقيل (من أية دقة كانت) هى مجموعة من السنجات موضوعة فى علبة خاصة ومرتبة حسب ترتيب معلوم . وتكون هذه المجموعات على نوعين : ففى المجموعة الأولى تتكرر الأرقام ٥ ، ٢ ، ٢ ، ١ بينما تتكرر فى الثانية الأرقام ٥ ، ٢ ، ١ ، ١ ، ١ . إذن ، فالمثاقيل تتألف من السنجات التالية :

المجموعة الأولى		المجموعة الثانية	
سنجات من فئة الجرامات	سنجات من فئة المليجرامات	سنجات من فئة الجرامات	سنجات من فئة المليجرامات
١٠٠		١٠٠	
٥٠	٥٠٠	٥٠	٥٠٠
٢٠	٢٠٠	٢٠	٢٠٠
٢٠	٢٠٠	١٠	١٠٠
١٠	١٠٠	١٠	١٠٠
٥	٥٠	٥	٥٠
٢	٢٠	٢	٢٠
٢	٢٠	١	١٠
١	١٠	١	١٠
		١	١٠

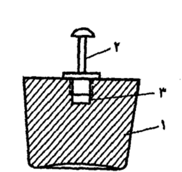
السنجات التحليلية التى تزيد كتلتها عن ١ جم عبارة عن أجسام مصنوعة من النحاس الأصفر ويشبه شكلها الأسطوانة مع انحناء مخروطى طفيف . وسطحها العلوى مستو بينما تكون قاعدتها مقعرة قليلا (شكل ٣٤) . ويوجد فى منتصف السطح العلوى تجويف اسطوانى ذو قلوظة لولبية يثبت فيها رأس السنجة ٢ بحيث لا تصل نهايته السفلى إلى قعر التجويف . ويستخدم هذا الفراغ الصغير المتبقى عند تصحيح كتلة السنجة حيث تكبس فيه كمية من الرصاص . ويطلى سطح السنجات من الخارج الكتروليتيا بطبقة من الكروم أو النيكل أو الذهب تقى

السنجات من الصدأ وتعطيها منظراً جميلاً .

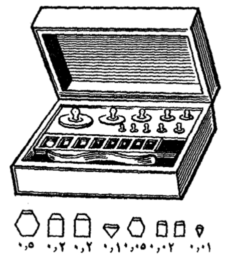
تصنع السنجات الأخف من الجرام (السنجات من فئة المليجرامات) من صفائح الألومنيوم . ولتسهيل التميز بينها تصنع السنجات التى تحمل الرقم ٥ على شكل مسدس الزوايا وتصنع السنجات التى تحمل الرقم ٢ والرقم ١ على شكل مستطيل ومثلث بالترتيب .

توضع السنجات فى أماكن مخصصة لها فى العلبة (شكل ٢٥) . وتغطى العلبة من الداخل بالمخمل أو بقماش ناعم آخر يلتقط الغبار والأوساخ التى قد تعلق عرضاً على السنجات فتبقى كتلتها ثابتة .

ولا يجوز التقاط السنجات ورفعها من العلبة إلا بالملقط .



شكل ٣٤ . السنجة التحليلية :
١ ـ جسم السنجة ، ٢ ـ رأس السنجة ، ٣ ـ فراغ يملأ بالرصاص أثناء ضبط كتلة السنجة



شكل ٣٥ . علبة السنجات

الكتل الاسمية والمطلقة والنسبية للسنجات : تسمى الكتلة المسجلة على السنجات بالكتلة الاسمية أو الظاهرية (nominal) . ولا يصادف أبدا أن تكون الكتلة الاسمية مساوية الكتلة الحقيقية للسنجة . فالفرق بينهما قد يبلغ عدة أجزاء مئوية من المليجرام وقد يصل إلى عدة أجزاء عشرية من المليجرام . وهذا الفرق لا يؤثر عمليا على النتيجة فى الأعمال التحليلية العادية . فإذا كانت الكتلة الاسمية

للسنجة ١٠ جرام وكانت كتلتها الحقيقية ١٠,٠٠٠١ جرام فإن الخطأ النسبى فى الكتلة يساوى عندئذ حوالى ٠,٠٠١ ٪ . وكلما قلت كتلة السنجة ازداد الخطأ النسبى فيها . فمثلا عندما تساوى الكتلة الاسمية للسنجة ٠,٠١٠٠ جرام وتكون الكتلة الحقيقية أكبر من هذه القيمة بمقدار ٠,٠٠٠١ جرام فان الخطأ النسبى فيها يبلغ ١٪ . ولهذا فان السنجات الأخف من ٠,٠١٠ جرام (١٠ مليجرام) لا تستعمل فى المثاقيل التحليلية العادية .

إن التطابق التام بين الكتلتين الاسمية والحقيقية للسنجات ليس ضروريا إلا عند إيجاد كتلة الجسم المطلقة المعبر عنها بالجرامات . ففى الأعمال التحليلية يعبر دوما عن النتيجة بالنسب المئوية فى الوزنة المأخوذة . ولهذا فان المحلل الكيميائى لا يهتم أبدا بأن تزن السنجة ذات الكتلة الاسمية ١ جرام ١,٠٠٠ جرام تماما . وفى مقابل ذلك ، فإنه لابد أن تكون هذه السنجة أخف من سنجة العشرين جراما بعشرين مرة وأخف من سنجة العشرة جرامات بعشر مرات وأثقل بمرتين من سنجة الـ ٠,٥٠٠ جرام . وبتعبير آخر ، فإن ما يهم المحلل الكيميائى هو الكتلة النسبية للسنجة وليس الكتلة المطلقة . ولهذا عندما تكون كتلة جميع السنجات متناسبة مع كتلها الإسمية بمقدار ما أقل أو أكثر فإن استخدام مثل هذه السنجات لن يؤدى أبدًا إلى حدوث أخطاء فى نتيجة التحليل .

ومن هنا تستنتج القاعدة التالية وهى أن المثاقيل الصحيحة هى تلك التى تتناسب كتل سنجاتها المطلقة فيما بينها كتناسب كتلها الاسمية .

تصحيح كتلة السنجات : إذا كان الخطأ المرتكب فى تعيين كتلة سنجة ما لا يؤثر تأثيراً واضحاً على نتيجة التحليل فإن مجموع الأخطاء عند جميع السنجات المستخدمة فى عملية الوزن وبخاصة السنجات الخفيفة منها قد يؤدى إلى خطأ واضح فى نتيجة التحليل . ولهذا يكون لكل علبة سنجات رقمها وشهادتها التى تسجل فيها الأخطاء فى كتل جميع السنجات . ويجب أخذ هذه التصحيحات بعين الاعتبار عند إجراء قياسات تحليلية على درجات كبيرة من الدقة .

تختلف عادة التصحيحات عند السنجات ذات الكتلة الاسمية الواحدة ، مثال ذلك سنجتان تبلغ كتلة كل منهما عشرين جراما ، كما أن كتلتيهما المطلقتين غير

متساويتين . ولهذا تميز إحداهما باشارة توضع إلى جانب الكتلة المسجلة عليها . فإذا احتاج الوزن فى التحليل المعنى إلى استخدام إحدى هاتين السنجتين المتساويتين وجب أن تؤخذ فى الحالتين السنجة نفسها ، فإما أن تستخدم السنجة ذات الاشارة أو السنجة الأخرى غير المؤشر عليها .

تنتج مما سبق القاعدة الثانية : تجرى كل عملية وزن بواسطة السنجات العائدة لعلبة واحدة فقط . وعند إجراء التحليل يجب أن تتم العمليات الوزنية على نفس الميزان وبنفس علبة السنجات .

الراكب : عندما يتطلب الوزن دقة تصل إلى ألف أو عشرة آلاف جزء من الجرام تستخدم لوحة العاتق المدرجة مع سنجة خاصة تبلغ كتلتها ٠,٠١ جرام وتصنع من سلك من الألومنيوم معوج كما هو مبين على الشكل ٣٦ . وتجلس هذه السنجة على لوحة العاتق من الأعلى . ولهذا سميت بالراكب .

شكل ٣٦ . الراكب

بند ١٨ ــ تركيب الميزان التحليلى والعناية به

تركيب الميزان : الميزان التحليلى جهاز قياس دقيق جدا . وهو يتحسس كثيراً بتغيرات الظروف الخارجية . ولهذا يجب حمايته من المؤثرات الخارجية التى تؤثر تأثيراً سلبياً على حالته . ونخص بالذكر منها بوجه خاص : (١) الاهتزازات الميكانيكية ؛ (٢) التغيرات الحادة فى درجة الحرارة ؛ (٣) تلوث الهواء بأبخرة المواد التى تسبب تأكل أو صدأ الفلز .

ويجب أن تراعى القواعد التالية أثناء تركيب الميزان التحليلى وذلك بغية حمايته من الأثر الضار الناجم عن مثل هذه الأمور :

١ ــ تركب الموازين التحليلية فى غرفة خاصة تسمى بغرفة الموازين . وهى مخصصة للقيام بعمليات الوزن فقط .

٢ ــ توضع الموازين التحليلية فى غرفة الموازين على طاولات مثبتة بواسطة دعائم حديدية على جدران الغرفة الأساسية . فنى هذه الحالة فقط يمكن تفادى

انتقال الاهتزازات الميكانيكية الناجمة عن تحركات الناس أو الأدوات الثقيلة أو فتح وغلق الأبواب وما شابه ذلك إلى الموازين التحليلية . وإذا انتقلت إلى الجدران الأساسية الاهتزازات الناجمة عن مرور السيارات قرب البناية أو عن المكنات والمكابس والمطارق العاملة والمحركات ذات القدرة الكبيرة وما شابه ذلك ، فانه يوضع تحت قاعدة الميزان مسند مطاطى يخمد هذه الاهتزازات .

٣ ـ يصنع الوجه العلوى للطاولة الذى يوضع عليه الميزان من الخشب القاسى أو الرخام . ويركب كل ميزان تحليلى على طاولة خاصة .

٤ ـ لا يجوز وضع الموازين التحليلية بالقرب من أجهزة التدفئة أو على الجدران الخارجية لغرفة الموازين وذلك لأن الميزان يفقد حساسيته من جراء التغير الحاد فى درجة الحرارة هناك .

٥ ـ يمنع منعاً باتاً إدخال المواد التى تطلق الأبخرة إلى غرفة الموازين . فاذا اضطررنا إلى وزن مادة تتمتع بمثل هذه الخاصة وجب وضعها مسبقا فى إناء محكم السد ونظيف من الخارج .

العناية بالميزان والسنجات :

١ ـ لدى الانتهاء من العمل يوميا ترفع كفتا الميزان ، والمكبح مغلق ، وتنظفان بقطعة من المخمل أو جلد الغزال . ثم تنظف قاعدة الميزان . وبعدئذ تعلق الكفتان فى مكانيهما . وتغطى العلبة بغطاء من قماش سميك .

٢ ـ تنظف الكفتان بالكحول مرة واحدة على الأقل فى الأسبوع .

٣ ـ تختبر مرة واحدة فى الشهر حساسية الميزان وتساوى ساعديه وكذلك تعيير أداة الكبح . وعند الضرورة يستدعى الأخصائى فى الموازين .

٤ ـ يجب على الأخصائى فى الموازين أن يتفقد الميزان مرة واحدة على الأقل فى السنة ويجرى الصيانة اللازمة له وأن يقوم بتعيير حساسية الميزان وتساوى ساعديه ويختبر عمل أداة الكبح . وفى حال انعدام الحساسية يرسل الميزان إلى ورشة التصليح لإجراء تصليح عام عليه .

٥ ـ ترفع جميع السنجات من العلبة مرة واحدة على الأقل فى الأسبوع وتوضع على صفيحة من الزجاج ثم تنظف بقطعة من المخمل مبللة بالكحول ، وينظف قماش العلبة بفرشاة صغيرة كما تنظف أماكن السنجات تنظيفاً جيداً . ولا يجوز

أن ترفع السنجات فى آن واحد إلا من علبة واحدة وذلك تفادياً لاختلاطها مع بعضها .

٦ - يجب أن تختبر سنوياً جميع الموازين وعلب السنجات فى كل مخبر من قبل غرفة المعايير وأجهزة القياس .

بند ١٩ - عملية الوزن

عند الشروع فى عملية الوزن يجب على المرء ، قبل كل شئ ، أن يجلس بشكل مريح على الكرسى الموجود أمام الميزان وأن يفحص بعناية كبيرة عاتق الميزان دون المس بأى شئ فيه . ويراعى اهتمام خاص نحو القوائم التسع (أو القوائم الست فى بعض أنواع الموازين الأخرى) فى أداة الكبح . ويجب أن تستند الحلقتان على المجموعتين الجانبيتين من القوائم (اليسرى واليمنى) وأن يستند عاتق الميزان على المجموعة الوسطى . فاذا ظهر أن إحدى القوائم حرة وجب إبلاغ الأستاذ أو محضر المخبر بذلك .

ويجب رفع الراكب فيما إذا كان متروكا على عاتق الميزان بعد الانتهاء من عملية الوزن السابقة .

وتتلخص عملية الوزن على أى نوع من الموازين ذات الكفتين فى وضع الجسم المراد وزنه على إحدى الكفتين (الكفة اليسرى عادة) ثم وضع السنجات على الكفة الأخرى حتى يصبح العاتق فى حالة توازن . وفى حالة الموازين ذات الحساسية الضعيفة (وكذلك الموازين اللادورية ذات المخمد) تعين حالة التوازن من الوضع العامودى للمؤشر . وعندما يتم الوزن على الموازين التحليلية العادية ، فإن إثبات ما إذا كان الميزان قد أصبح فى حالة توازن وما إذا كان بالإمكان تسجيل كتل السنجات الموافقة ، يعتبر أمراً أصعب بكثير منه فى الحالة السابقة ، ذلك أن المؤشر (وكذلك العاتق مع الكفتين) فى هذه الموازين لا يتوقف بل يستمر فى النوسان فترة طويلة . وإذا صدف أن توقف مؤشر هذه الموازين فى وضع عامودى ، فإن ذلك لا يعنى أن حالة التوازن قد تحققت فعلا وإنما يعود ذلك إلى احتكاك ناشئ عرضا (« استعصاء » العاتق) .

نقطة الصفر : يبدأ الوزن على الموازين الدورية التحليلية بتعيين ما يسمى بنقطة الصفر.

وتعرف نقطة الصفر بأنها النقطة المحسوبة على لوحة المؤشر ، والتى ينحرف عنها هذا الأخير فى الاتجاهين الأيمن والأيسر بعدد متساو من التدريجات وذلك عندما يكون الميزان فى حالة غير محملة.

وتقسم اللوحة التى ينوس أمامها المؤشر إلى ٢٠ تدريجة ، حيث تعتبر تدريجة الصفر التدريجة الكبيرة الجانبية الواقعة فى جهة الكفة التى توضع عليها السنجات أثناء الوزن . هذا ولا ترقم عادة التدريجات على لوحة المؤشر ، نظراً لأن السنجات قد توضع على إحدى كفتى الميزان على حد سواء ، وبالتالى فان التدريجة الجانبية اليمنى قد تؤخذ كبداية للتدريج فى إحدى الحالات وتؤخذ التدريجة الجانبية اليسرى فى حالات أخرى لهذا الغرض أيضا.

على أية كفة يفضل وضع كل من الجسم المراد وزنه والسنجات ؟ عند وزن جسم ذى كتلة ثابتة يجب وضع السنجات على الكفة اليمنى . وعلى العكس من ذلك ، فان المادة توضع على الكفة اليمنى عندما يراد وزن كمية معلومة منها (أخذ وزنات معلومة القيمة) حيث يحتاج الأمر هنا إلى أخذ أو إضافة كميات من هذه المادة . ونادراً ما تستخدم هذه الطريقة الأخيرة . ولهذا يتم عادة حساب التدريجات على لوحة المؤشر من اليمين إلى اليسار ، أى تعتبر التدريجة الوسطى بمثابة التدريجة العاشرة وتعتبر التدريجة اليسرى الجانبية بمثابة التدريجة العشرين * .

ولتعيين نقطة الصفر ، يحرر المكبح وذلك بتدوير المفتاح باليد اليسرى بهدوء . عندئذ يبدأ المؤشر بالنوسان بين التدريجتين الخامسة والخامسة عشرة تقريبا . ولا يجوز أن تكون سعة النوسات أكبر أو أصغر من ذلك نظراً لأن النوسات الأكبر تؤثر تأثيراً ضاراً على حالة المواشير كما تؤدى النوسات الأصغر فى حال وجود تلف بسيط فى المواشير إلى عدم ثبات التأشير . ويكون الميزان أكثر حساسية كلما قلت سعة نوسة المؤشر التى يمكن التوصل إليها أثناء الوزن.

---

* يتبع المحلل الكيميائى الأعسر (الشخص الذى تكون يده اليسرى منذ الولادة أقوى من اليمنى) ترتيباً معاكساً لذلك.

تهمل النوسات الأولى (٢ ـ ٣ نوسات) ثم تسجل الأوضاع الجانبية لثلاث نوسات متتابعة ، حيث يفضل أن يسجل فى أول الأمر انحراف المؤشر نحو اليسار (l_1) ثم انحرافه نحو اليمين (l_2) وأخيراً الانحراف نحو اليسار من جديد (l_3) . يقفل المكبح بعد إجراء سلسلة من القراءات . وعند القراءة يجب أن يكون وجه الشخص الذى يقوم بعملية الوزن أمام المؤشر تماما . وتسهل القراءة عندما يكون طرف المؤشر حاداً وتوجد مرآة تحت اللوحة .

l_1 l_3 l_2

20 10 0

$l_1 = 17$; $l_2 = 2.5$; $l_3 = 16.5$

شكل ٣٧ . القراءة على لوحة تدريج مؤشر عند تعيين نقطة الصفر ونقطة التوازن

لنفرض أنه تم الحصول بقراءة الأوضاع الجانبية (شكل ٣٧) على الأرقام التالية :

$$l_1 = 17 ; \qquad l_2 = 2.5 ; \qquad l_3 = 16.5$$

(يجب أن تتم القراءة على اللوحة بدقة تصل إلى ٠,٥ تدريجة) .

عندئذ تحسب نقطة الصفر (L) من العلاقة :

$$L = \frac{l_1 + 2l_2 + l_3}{4}$$

حيث نحصل فى مثالنا هذا على ما يلى :

$$L = \frac{17 + 2 \times 2.5 + 16.5}{4} = 9.62 \approx 9.6$$

يجرى الحساب بدقة تصل إلى أجزاء مئوية ، ثم تسقط الأجزاء المئوية وتقرب الأجزاء العشرية .

يعاد تعيين نقطة الصفر عدة مرات إلى أن نحصل على نتائج لا يتعدى الفرق بينها ٠,٥ تدريجة . وتحسب القيمة الوسطية للنتائج المتقاربة حيث تكون هذه القيمة هى النقطة التى ينحرف عنها المؤشر فى حالة التوازن نحو اليمين واليسار بعدد متساو من التدريجات .

يجب الرجوع إلى الاستاذ أو محضر المخبر عندما تكون نقطة الصفر المحسوبة أقل من ٩ أو أكبر من ١١ . وفى بداية الأمر لا يجوز أن يلمس الطالب صواميل التعيير بهدف ضبط الميزان .

وقد تتغير نقطة الصفر إما بسبب تساقط الغبار على الأجزاء الرئيسية للميزان ، أو من جراء التغيرات الحادة فى درجة الحرارة ، لذا فهى تعين يوميا .

الوزن بواسطة السنجات : يشرع فى عملية الوزن بعد تعيين نقطة الصفر. تفتح النافذة اليسرى فى صندوق الميزان ويمسك الجسم المراد وزنه (يجب أن يكون جافاً ونقياً وتساوى درجة حرارته درجة حرارة غرفة الموازين) باليد اليسرى ويوضع فى منتصف الكفة اليسرى وإلا اهتز طيلة فترة الوزن . بعد ذلك تغلق النافذة اليسرى وتفتح النافذة اليمنى .

توضع علبة السنجات قرب النافذة اليمنى وترفع منها سنجة كتلتها أكبر من كتلة الجسم المتوقعة . فمثلا ، إذا علم أن وزن الجسم يبلغ حوالى ٥ جم يبدأ الوزن بسنجة كتلتها ١٠ جم . توضع السنجة فى منتصف الكفة اليمنى ويدار قرص المكبح باليد اليسرى بحيث ينحرف المؤشر انحرافاً لا يزيد عن تدريجتين أو ثلاث تدريجات على اللوحة . ويدل انحراف المؤشر نحو اليسار على زيادة الوزن أى أن وزن السنجة أكبر من اللازم ، فى حين يدل الانحراف نحو اليمين على أن وزن السنجة أقل من اللازم . وبعد التأكد من أن سنجة العشرة جرامات أكبر من وزن الجسم ترفع هذه السنجة من عن كفة الميزان (بعد غلق المكبح) وتوضع فى مكانها الخاص فى علبة السنجات ، ثم توضع بدلاً منها على كفة الميزان سنجة أخرى كتلتها ٥ جرامات . وإذا ظهر أن كتلة هذه السنجة غير كافية ، أضيفت اليها السنجة التى تليها من حيث الكتلة وهى ٢ جم .. وهكذا تستمر العملية إلى أن يبدأ رجحان كفة السنجات بعد إضافة السنجة التالية إليها . عندئذ ترفع عن كفة الميزان السنجة المضافة أخيراً وتوضع عوضاً عنها السنجة التى تليها والأقل وزناً منها .

شكل ٣٨ . وضع السنجات على كفة الميزان

توضع السنجات ذات الكتلة الأكبر من ١ جم فى منتصف الكفة حيث تقترب من مركز الكفة أكثر فأكثر كلما ازدادت كتلتها . أما السنجات ذات الكتلة الأقل من ١ جم ، فتوضع على طرف الكفة بالتتابع بحيث تكون أطرافها المنحنية فى جهة واحدة (شكل ٣٨) . ويجب أن توضع جميع السنجات من فئة المليجرامات فى

علبة الأوزان بحيث تكون أطرافها المنحنية فى جهة واحدة أيضا . فهذا يسرع عملية الوزن ويطيل من فترة خدمة السنجات . ولا يجوز أن ترمى السنجات على كفة الميزان ، بل يجب وضعها على الكفة بحذر .

الوزن بواسطة الراكب : عندما يتضح أن التوازن لم يتحقق بعد (وهذا ما يؤكده انحراف المؤشر فى جهة واحدة فقط) بالرغم من استخدام جميع السنجات الموجودة فى علبة السنجات ، يغلق صندوق الميزان وتوضع علبة السنجات جانباً حيث تبدأ عملية الوزن بواسطة الراكب .

وسواء وضع الراكب على كفة الميزان أو علق على التدريجة العاشرة من النصف الأيمن للوحة العاتق ، فانه سيعادل ٠,٠١ جرام نظراً لأن عزم قوته (يؤخذ طول الساعد كله مساويا الواحد) سيساوى ٠,٠١ × ١ = ٠,٠١ جرام * .

وإذا علق الراكب على التدريجة (الكبيرة) الأولى التى يبلغ طولها عشر طول الساعد كله فقط كان عزم قوته مساوياً ٠,٠١ × ٠,١ = ٠,٠٠١ جرام أى أنه يوازن عندئذ ٠,٠٠١ جرام فقط . وينتج من هنا أن التدريجات الكبيرة فى لوحة العاتق تعادل أجزاء من الألف من الجرام أو الرقم العشرى الثالث بعد الفاصلة . فمثلا عندما يعلق الراكب على التدريجة الخامسة (أى نصف طول الساعد) فانه يوافق عندئذ الكتلة التالية : ٠,٠١ × ٠,٥ = ٠,٠٠٥ جرام وهكذا .

إن وضع الراكب المبين على الشكل ٣٩ يوافق ٠,٠١ × ٠,٧٤ = ٠,٠٠٧٤ جرام وذلك لأن كل تدريجة صغيرة تساوى ٠,٠٢ من طول الساعد كله .

شكل ٣٩ . القراءة على لوحة تدريج الراكب : ٠,٠٠٧٤ جم

وفى بعض الموازين تقسم المسافة بين كل تدريجتين مرقمتين ومتجاورتين على لوحة العاتق إلى عشر تدريجات صغيرة وليس إلى خمس تدريجات ، حيث تساوى

---

* يزن الراكب المخصص للوحة العاتق المدرجة ذات الإتجاه الواحد ٠,٠٠٥ جرام . ويجب أن يجلس الراكب على تدريجة الصفر فى لوحة العاتق عندما تكون كفتا الميزان فارغتين .

كل تدريجة منها ٠,٠١ من طول الساعد . إذن ، فوضع الراكب على لوحة العاتق عند بلوغ توازن الميزان يدل على الرقم العشرى الثالث والرابع بعد الفاصلة من قيمة كتلة الجسم الموزون .

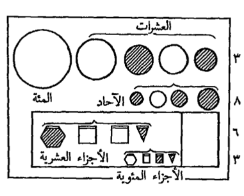
يتم الوزن بواسطة الراكب كما يلى : فى البداية يوضع الراكب بواسطة الذراع المخصص له على التدريجة الخامسة من الساعد الأيمن ويفتح المكبح ثم تعين الجهة التى يكون انحراف المؤشر فيها أكبر من انحرافه فى الجهة الثانية . فاذا كان انحراف المؤشر نحو اليمين أكبر ، دل ذلك على أن القوة المطبقة على الكفة اليمنى أقل من القوة المطبقة على الكفة اليسرى أى يجب تعليق الراكب على التدريجة السادسة . وإذا ظهر بعد ذلك أن نوسات المؤشر ما زالت غير متساوية لكنه يخرج عن حدود التدريج فى اللوحة فى اتجاه واحد فقط ، فإن الراكب ينقل عندئذ من تدريجة صغيرة إلى أخرى وذلك إلى أن يصبح انحراف المؤشر فى الاتجاهين متساوياً تقريباً .

نقطة التوازن : إن تقدير النوسان بالعين لا يسمح بعد بأن يتعين بدقة فيما إذا كان الميزان فى حالة توازن أم لا . ولهذا الغرض ينبغى إعادة العملية على أن تسجل الأوضاع الجانبية عندما ينوس المؤشر ثلاث نوسات متتابعة ويجرى الحساب بالطريقة نفسها المتبعة لدى تعيين نقطة الصفر . وتسمى النقطة الناتجة بنقطة التوازن .

وإذا ظهر أن نقطة التوازن (L_{eq}) تساوى نقطة الصفر (L_0) أو تختلف عنها بمقدار لا يتجاوز ٠,٥ تدريجة اعتبرت عملية الوزن منتهية . وإذا ظهر أن $L_{eq} < L_0$ دل ذلك على أن الحمل صغير ووجب عندئذ نقل الراكب تدريجة واحدة نحو اليمين (كى يزداد عزم قوته) ثم تعين L_{eq} من جديد . وإذا حصل العكس ، أى كانت $L_{eq} > L_0$ ، نقل الراكب تدريجة واحدة نحو اليسار . وهكذا تستمر العملية إلى أن يصبح الفرق بين L_{eq} و L_0 لا يتعدى ٠,٥ تدريجة . وبعد ذلك تسجل كتل السنجات .

تسجيل الكتلة : بعد التأكد (بالمقارنة بين L_{eq} و L_0) من أن التوازن قد تم ، تسجل الكتل حسب الأماكن الفارغة فى علبة السنجات (شكل ٤٠) ولا يجوز بأية حال من الأحوال أن تسجل الكتل من القيم المبينة على السنجات نفسها .

وعلى هذا الأساس نسجل فى محضر عملية التحليل الرقم ٣ الموافق لفئة العشرات من الجرامات ثم الرقم ٨ الموافق لفئة الآحاد من الجرامات . بعد ذلك توضع الفاصلة لفصل الجرامات عن أجزائها ويسجل الرقم ٦ الموافق للأجزاء العشرية من الجرام (٥٠٠ + ١٠٠) ثم يضاف الرقم ٣ الموافق للأجزاء المئوية . وهكذا نحصل على الرقم ٣٨ , ٦٣ . أما الرقمان الثالث والرابع بعد الفاصلة ، فيحسبان من لوحة العاتق . فإذا كان وضع الراكب أثناء عملية الوزن كما هو مبين على الشكل ٣٩ كان الرقم النهائى هو ٣٨ , ٦٣٧٤ جرام . بعدئذ ترفع السنجات بالتتابع ابتداء من السنجة الكبيرة حتى الراكب



شكل ٤٠ . حساب كتلة السنجات من الأماكن الفارغة فى علبة السنجات : ٣٨,٦٣٧٤ جم (يوافق الرقمان الأخيران «٧٤» وضع الراكب المبين على الشكل ٣٩)

ويراجع التسجيل أثناء ذلك للتأكد من صحته . وأخيراً يسحب الجسم الموزون من صندوق الميزان ويغلق هذا الأخير حيث تنتهى بذلك عملية الوزن .

وعندما تكون كتلة السنجات الموضوعة على كفة الميزان أكبر بقليل من كتلة الجسم الموزون فلا يجوز رفع السنجة الأقل كتلة بينها وإبدالها بعدد كبير من السنجات الأصغر . وستكون نتيجة الوزن أكثر دقة فيما إذا تركت جميع السنجات على كفة الميزان وعلق الراكب على الساعد الأيسر للعاتق ثم تطرح القيمة المبينة على لوحة العاتق من كتلة السنجات . فمثلا تبلغ كتلة السنجات على الكفة اليمنى من الميزان ٢٥ جراماً ، ويشير وضع الراكب على الساعد الأيسر للوحة العاتق إلى القيمة ٦٢ (يبدأ ترقيم التدريجات من اليمين إلى اليسار) . فى هذه الحالة ، يجب تدوين كتلة السنجات ٢٥,٠٠٠٠ ويسجل تحتها الرقم ٠,٠٠٦٢ وبإجراء عملية الطرح تحسب نتيجة الوزن وهى هنا ٢٤,٩٩٣٨ ولو تصرفنا بطريقة أخرى ، لاضطررنا إلى وضع ٨ سنجات صغيرة بدلا من السنجة ذات الكتلة ٥ جم مع

تحرير وإقفال المكبح بعد وضع كل سنجة من هذه السنجات . وهذا يتطلب وقتاً طويلاً ويزيد من الخطأ المرتكب فى عملية الوزن ويتلف مواشير الميزان عبثاً .

تعيين حساسية الميزان : إن معرفة قيمة التدريجة الواحدة على لوحة المؤشر والمعبر عنها بالمليجرامات يسرع عملية الوزن . ولهذا فإنه من المفيد جدا تعيين هذه القيمة قبل البدء بالعمل .

ولهذا تسجل نقطة التوازن الأولى (L'_{eq}) بعد بلوغ توازن الميزان فى أول عملية وزن . بعد ذلك ينقل الراكب على لوحة العاتق عدة تدريجات نحو اليمين بحيث تنزاح نقطة التوازن على لوحة المؤشر بمقدار ٣ ــ ٤ تدريجات وتسجل نقطة التوازن الثانية (L''_{eq}) ثم يجرى الحساب اللازم .

مثال : وجد لدى وضع الراكب على التدريجة الكبيرة السابعة على لوحة العاتق أن $L'_{eq} = 9.6$. وبعد نقل الراكب الى التدريجة الثامنة أصبحت $L''_{eq} = 12.4$.

لقد أدى تغير الحمل بمقدار ١ ملجم (٠,٠٠٨٠ ــ ٠,٠٠٧٠ = ٠,٠٠١ جم) إلى انزياح نقطة التوازن انزياحاً قدره ١٢,٤ ــ ٩,٦ = ٢,٨ تدريجة . ومن هنا تحسب قيمة التدريج :

٢,٨ تدريجة — ١ ملجم

١ تدريجة — x ملجم $\qquad$ x = ٢,٨/١ = ٠,٣٥ ملجم/تدريجة

القواعد المتبعة أثناء الوزن :تنتج مما ذكر أعلاه القواعد التالية التى يجب أن يتقيد بها كل محلل كيميائى لدى قيامه بعملية الوزن واستعماله للميزان التحليلى وعلبة السنجات :

١ ــ لدى الشروع فى عملية الوزن يجب أن يكون دفتر المخبر جاهزاً لتسجيل النتائج عليه .

٢ ــ تعين مسبقا كتلة الجسم المراد وزنه وذلك على ميزان كيميائى تكنيكى وبدقة تصل إلى ٠,١ جم .

٣ - يجب أن يكون الجسم المراد وزنه جافاً ونظيفاً وأن تتساوى درجة حرارته مع درجة حرارة غرفة الموازين . ولهذا الغرض يحتفظ به فى مجفف بقرب الميزان فترة تبلغ ١٥ – ٢٠ دقيقة .

٤ - يمنع الركض وطرطقة الأبواب ونقل الأثاث فى غرفة الموازين .

٥ - قبل البدء بعملية الوزن يجب الجلوس بشكل مريح على كرسى يقع أمام عمود الميزان مباشرة . ولا يجوز نقل الكرسى من مكان إلى آخر أثناء عملية الوزن . ويمنع منعاً باتاً إجراء الوزن وقوفاً .

٦ - يجب فحص الميزان (وبخاصة العاتق) وعلبة السنجات فحصاً جيداً قبل الشروع فى عملية الوزن وإبلاغ الاستاذ أو محضر المخبر فوراً عن كل خلل يظهر أثناء ذلك .

٧ - يجب فتح المكبح بتدوير المفتاح ببطء وهدوء على أن يراقب فى الوقت نفسه عاتق الميزان وقوائم أداة الكبح .

٨ - لا يجوز قفل المكبح إلا عندما يكون العاتق فى وضع أفقى . ويجب فى الوقت نفسه أن تراقب قوائم العاتق الكابحة . ولابد أن يلمس العاتق عندئذ القائمتين اليمنى واليسرى فى وقت واحد .

٩ - لا يجوز وضع الجسم المراد وزنه أو السنجات على كفتى الميزان وكذلك تحريك الراكب على لوحة العاتق إلا عندما يكون المكبح مقفلاً .

١٠ - لا يجوز رفع الواجهة الأمامية لصندوق الميزان أثناء عملية الوزن .

١١ - تسجل نتيجة الوزن انطلاقا من الأماكن الفارغة فى علبة السنجات فقط . وترفع السنجات عن كفة الميزان بالترتيب ابتداء من السنجة الكبيرة حيث يجرى التحقق عندئذ من الكتلة التى تم تسجيلها أولاً .

١٢ - تحفظ السنجات المتساوية الكتلة (كالسنجات ٢٠ جم و ٢٠' جم ،١ جم و ١' جم و ١'' جم) فى علبة السنجات وترفع منها دائما حسب ترتيب معين : ترفع أولا السنجات غير المؤشر عليها ، يلى ذلك السنجات ذات الاشارة الواحدة ، وأخيراً ترفع السنجات ذات الاشارتين .

١٣ - لا يجوز أن توجد السنجات إلا فى علبتها أو على كفة الميزان .

١٤ ـ يجب أن تتم جميع عمليات الوزن العائدة لقياس واحد على نفس الميزان وبنفس المجموعة من السنجات .
١٥ ـ لا يجوز أبداً استعمال علبة السنجات التحليلية فى عمليات الوزن على الموازين الكيميائية التكنيكية .
١٦ ـ يمنع فى غرفة الموازين القيام بأية أعمال أخرى باستثناء عملية الوزن .

ب ـ الأعمال المخبرية

بند ٢٠ ـ التحضير لعملية التحليل

ينبغى اتباع القواعد التالية لدى القيام بأى عمل تحليلى :

١ ـ الإلمام إلماماً جيداً بالمعادلات الكيميائية وظروف التفاعلات التى تجرى أثناء القياس المعنى .
٢ ـ تأكد من معلوماتك حول خواص المواد الكيميائية المشتركة فى هذه التفاعلات .
٣ ـ ضع خطة لتنفيذ العمل مع مراعاة الاستفادة كلياً من الوقت المخصص لذلك بحيث أن لاتضطر ، لعدم توفر الوقت ، إلى إيقاف العمليات الطويلة دون الانتهاء منها .

ومن الممكن تنفيذ كل ذلك على نحو جيد بعد أن تحضر مسبقاً جميع المراحل فى دفتر المخبر .

ويفضل أن تبدأ القياسات التحليلية التعليمية باجراء التحاليل على المركبات النقية كيميائيا ، أى المركبات التى يوافق تركيبها صيغة كيميائية معينة . فبعد مقارنة النتيجة الحاصلة مع المحتوى النظرى للعنصر المراد تعيينه ، يحسب الطالب خطأ التجربة ويتعود بذلك على دقة العمل التحليلى . ويسمى مثل هذا التحليل بتحليل المركبات الكيميائية المعلومة ، أما تحليل المواد الطبيعية والتكنيكية ذات التركيب الكيميائى المجهول ، فيسمى بتحليل المركبات المجهولة .

وغالبا ما ينحصر عمل المحلل الكيميائى فى تحليل المركبات المجهولة .

بند ٢١ ـ تعيين ماء التبلور فى $BaCl_2 \cdot 2H_2O$

إن أبسط عمل يقوم به المحلل المبتدئ هو تعيين ماء التبلور فى البلورات المائية ، التى تفقد هذا الماء بسهولة أثناء التسخين .

وكنموذج لهذه المادة يمكن أخذ بلورات مائية حديثة التبلور من كلوريد الباريوم ذى الصيغة $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. فعند التسخين حتى الدرجة ١١٠ — ١٢٥ °م تفقد هذه المادة كليا ماء التبلور الذى يمكن تعيينه بسهولة من الفرق بين كتلتى الوزنة قبل وبعد التجفيف .

الحسابات التمهيدية : نحسب وزنة $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ الواجب أخذها لإجراء هذا القياس التحليلى . وهذا التحليل ينتمى إلى النوع الثانى من القياسات الوزنية (انظر البندين ١ و ٤) . إذن ، فكتلة الماء المنفصل من الوزنة يجب أن تساوى ٠,١ جم تقريبا .

نكتب التناسب التالى آخذين بعين الاعتبار أن مولا واحدا من $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ يعطى مولين من H_2O :

$Ba\,Cl_2 \cdot 2H_2O$	$2H_2O$
244 g	36 g
x g	0.1 g

$$x = \frac{244 \times 0.1}{36} \approx 0.7 \text{ g}$$

إن الوزنة المحسوبة من $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ تقريبية طبعا ، وقد تتغير تبعا للظروف . فمثلاً ، إذا كان الوعاء الذى ستسخن فيه الوزنة واسعا ، وتتوزع وزنة الملح فى قعره مكونة طبقة رقيقة ، وجب رفع كتلة الوزنة إلى ١ جم وأكثر .

هذا وتسجل جميع هذه المعلومات فى دفتر المخبر سلفا (انظر الصفحتين ٤٣ و ٩٤) .

الطريقة : يتضمن التحليل العمليات التالية : (١) تؤخذ وزنة من $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ فى وعاء موزون سلفا ؛ (٢) تجفف الوزنة ؛ (٣) توزن الوزنة بعد فصل الماء منها .

إن أفضل وعاء لإجراء هذا التحليل هو قارورة وزن لا يقل قطرها عن ٣٠ ـ ٤٠ ملم . وتجرى جميع العمليات فى وعاء واحد .

تغسل قارورة الوزن جيداً بالماء العادى أولا ثم بالماء المقطر وتمسح من الخارج بالمنشفة ومن الداخل بورقة ترشيح ، ثم توضع فى خزانة تجفيف تصل درجة حرارتها إلى ١٢٠ ـ ١٢٥ °م وتترك هناك مدة ٢٠ـ ٣٠ دقيقة .

إن تجفيف قارورة الوزن فى خزانة التجفيف أمر لا بد منه ، ذلك أن سطح الزجاج الأملس ، الذى يبدو وكأنه جاف تماماً ، قد يحتفظ بكمية لا بأس بها من الرطوبة : إذ يحتفظ كل ١ د سم^{2} من سطح الزجاج العادى بكمية من الرطوبة تتراوح من ١ ملج إلى ١٠ ملجم . ويحتفظ الزجاج الكيميائى بكمية من الرطوبة أقل من الكمية المذكورة إلا أن الجزء الأكبر من الرطوبة يتبقى على الزجاج فى الأماكن المسنفرة بوجه خاص .

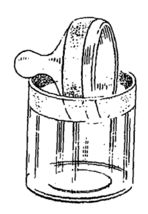
ولتمييز قارورتك عن قوارير غيرك من الطلاب يجب أن تسجل رقمها الخاص . وإذا لم يوجد لها رقم خاص ، وجب عليك أن تكتب اسمك عليها أو أية إشارة أخرى تميزها عن غيرها . ويجب أن تتعود على وضع جميع أوعيتك الزجاجية فى خزانة التجفيف فى المكان المخصص لك طيلة العام الدراسى وألا تحرك أبدا أوعية الغير . ويجب أن تتذكر أن اختلاط الأوعية الزجاجية العائدة لعدد من الطلاب يؤدى حتماً إلى فشل التحليل وإضاعة وقت كبير .

عند تبريد الأدوات المجففة والمسحوبة من خزانة التجفيف الساخنة فإنها تمتص من جديد الرطوبة من الهواء مما يؤدى إلى ازدياد كتلتها نوعاً ما . فلتبريد هذه الأدوات بعد إخراجها من خزانة التجفيف توضع فى مجفف يحتوى القسم السفلى منه على مادة تمتص الماء وهى ، عادة ، إما كلوريد الكالسيوم اللامائى المحمص أو قطع من الخفاف متشربة بحمض الكبريتيك المركز (إن الضغط الجزئى لأبخرة الماء فوق هذه المواد صغير جدا) .

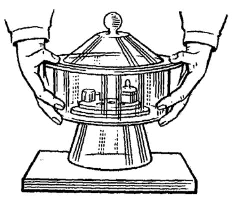
يجب أن تترك قارورة الوزن مفتوحة وهى فى خزانة التجفيف وأن يوضع غطاؤها كما هو مبين فى الشكل ٤١ ، فى حين يجب أن تكون مغلقة عند سحبها من خزانة التجفيف ووضعها فى المجفف .

توضع الأدوات الساخنة فور سحبها من خزانة التجفيف (أو الفرن الكهربائى) فى مجفف مفتوح ومعد سلفا لهذا الغرض . ولا يجوز بأية حال من الأحوال التجول فى المخبر حاملين القوارير أو البواتق الساخنة .

ينقل المجفف بمسك قسمه الأسطوانى براحتى وأصابع اليدين على أن يثبت غطاؤه بالإبهامين (الشكل ٤٢) نظراً لأن هذا الغطاء قد ينزلق بسهولة عند تحريك المجفف .



شكل ٤١ . كيفية وضع غطاء قارورة الوزن أثناء التجفيف



شكل ٤٢ . كيفية نقل المجفف

وعندما تريد فتح المجفف يجب إزاحة غطائه نحو نفسك دون أن تحاول رفعه نحو الأعلى .

ينقل المجفف المحتوى على القارورة إلى غرفة الموازين ويترك هناك فترة تبلغ ٢٠ ـ ٣٠ دقيقة وذلك كى تتساوى درجة حرارته مع درجة حرارة الميزان . بعدئذ توزن القارورة بسرعة على ميزان كيميائى تكنيكى وبدقة تبلغ ٠,٥جم ثم توزن بعد معرفة كتلتها التقريبية على ميزان تحليلى على أن تتبع أثناء ذلك جميع قواعد الوزن (انظر بند ١٩) . وتسجل نتيجة الوزن فوراً فى الفصل الثالث (محضر عملية التحليل) من دفتر المخبر المعد سلفا .

عندما يكون وزن القارورة الفارغة معلوماً بدقة توزن وهى محتوية على كلوريد الباريوم على ميزان كيميائى تكنيكى ويحسب وزن كلوريد الباريوم . وبعد وزن

القارورة بما فيها على ميزان تحليلى توضع وهى مفتوحة فى خزانة التجفيف لمدة ساعتين أو ثلاث ساعات عند الدرجة ١٢٠ ـ ١٢٥ ° م. بعدئذ تسحب القارورة من الخزانة وتغطى ثم توزن على ميزان تحليلى بعد تبريدها فى المجفف. تسجل الكتلة الناتجة بعد التجفيف الأول وتوضع القارورة وهى مفتوحة فى خزانة التجفيف من جديد ولمدة ساعة حيث تبرد بعد ذلك وتوزن مرة ثانية. فاذا كانت الخسارة فى الكتلة (بالمقارنة مع الكتلة المحسوبة بعد التجفيف الأول) أقل من رقمين من الأرقام العشرية الرابعة بعد الفاصلة، تسجل الكتلة الناتجة وتبدأ عملية الحساب. أما إذا كانت الخسارة فى الكتلة أكبر من ذلك، فيعاد وضع القارورة فى خزانة التجفيف ثم توزن للمرة الثالثة. وسنطلق على هذه العملية فى المستقبل العبارة التالية : التجفيف حتى ثبات الكتلة.

وأخيراً يجرى الحساب بالدقة المطلوبة وبالاستعانة بجداول اللوغاريتمات على أن تسجل جميع العمليات الحسابية على الهامش كما هو مبين على الصفحات ٩٤ ـ ٩٦.

بند ٢٢ ـ تقدير الباريوم فى كلوريد الباريوم

تنتمى طريقة تقدير الباريوم إلى النوع الثالث من القياسات الوزنية وهى تعتمد على التفاعل الكيميائى التالى اللاعكوس عملياً فى ظروف التجربة :

$$BaCl_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + 2HCl$$

ولإجراء التقدير تذاب فى الماء وزنة الملح المراد تحليله وترسب الأيونات Ba^{2+} بحمض الكبريتيك على شكل كبريتات الباريوم. يرشح الراسب الناتج ويغسل ويجفف ثم يحمص حتى ثبات كتلته ويوزن بعدئذ. وانطلاقا من كمية $BaSO_4$ الناتج تحسب كمية الباريوم الموجودة فى عينات كلوريد الباريوم ويعبر عنها بالنسب المئوية.

الحسابات التمهيدية : حساب الوزنة : لدينا من أجل حساب قيمة الوزنة اللازمة لعملية التحليل المعطيات الأولية التالية : الوزن الجزيئى

لـ $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ – 244.28 والوزن الجزيئى لـ $BaSO_4$ – 233.40 وتبلغ كتلة الراسب حوالى 0.4 g نظراً لأن الراسب من $BaSO_4$ بلورى وثقيل .

نكتب التناسب التالى ، آخذين بعين الاعتبار أن كل مول من $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ يعطى مولا واحدا من $BaSO_4$:

$BaSO_4$	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$
233.40 g	244.28 g
0.4 g	x g

$$x = \frac{0.4 \times 244}{233} \approx 0.4\,g$$

إذن يجب أن يؤخذ لعملية التحليل حوالى ٠,٤ جم من كلوريد الباريوم .

يتم الترسيب من المحاليل المخففة ، لذا ينبغى أن يكون حجم الماء اللازم لإذابة الوزنة حوالى ١٠٠ ملل .

حساب كمية المرسب : عندما يراد أن يستعمل للترسيب محلول من H_2SO_4 تركيزه ٢ ع يكتب التناسب التالى آخذين بعين الاعتبار أن مكافئاً جرامياً واحداً gram - equivalent من $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ يتفاعل مع مكافئ جرامى واحد من H_2SO_4 موجود فى ٥٠٠ ملل من محلول H_2SO_4 ذى التركيز ٢ ع :

$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	2n H_2SO_4
122 g	500 ml
0.4 g	x ml

$$x = \frac{0.4 \times 500}{122} \approx 1.6\,ml$$

يتطاير حمض الكبريتيك عند تحميص الراسب $BaSO_4$ ، لذا تؤخذ كمية فائضة منه (تبلغ عادة حوالى ٣ ملل) . ولنتذكر أن وجود كمية فائضة من المرسب أمر ضرورى لإزاحة توازن تفاعل الترسيب نحو اليمين ولخفض ذوبانية $BaSO_4$. وبالرغم من أن الراسب $BaSO_4$ يعتبر غير ذواب عمليا إلا أن ذوبانيته الضئيلة قد تؤثر على نتيجة التحليل .

وتبلغ ذوبانية $BaSO_4$ ٠,٠٠٠٢٣ جم فى ١٠٠ ملل من الماء النقى ، أما مجموع الراسب من $BaSO_4$ الناتج أثناء العملية ، فيزن حوالى ٠,٤ جم ، وبهذا فان النسبة بين ٠,٠٠٠٢٣ جم و ٠,٤ جم تساوى ٠,٠٥ ٪ . ولهذا السبب يفضل اتخاذ

تدابير تهدف إلى خفض ذوبانية $BaSO_4$ حيث يتم ذلك باضافة الأيونات SO_4^{2-} وهى على شكل فائض من H_2SO_4 . فهذا الفائض من المرسب يجعل الخسارة فى الراسب ضئيلة جدا .

الأوانى الزجاجية : إن انتقاء الأوانى الزجاجية بصورة موفقة يلعب دوراً أساسياً عند إجراء التحليل . وهو يعتمد على طبيعة العملية المراد إجراؤها وعلى حجم المحاليل المستخدمة .

ففى التحليل المذكور أعلاه تكون العمليات الأساسية هى إذابة العينة وترسيب الراسب وغسله .

ويجب أن يتم الترسيب ، كما هو مذكور فى بند ٨ ، من محاليل مخففة جداً (لماذا ؟) . ولهذا فإن تركيز المحلول الناتج بعد إذابة وزنة كلوريد الباريوم يجب ألا يتعدى ٠,٥ ــ ١ ٪ .

وواضح من الحساب أن وزنة كلوريد الباريوم يجب ألا تتجاوز ٠,٥ جم . إذن ، فللحصول منها على محلول تركيزه ٠,٥ ٪ يجب أخذ حوالى ١٠٠ ملل من الماء . ولما كان من الضرورى أن تضاف إلى هذا المحلول أثناء الترسيب محاليل أخرى لذا يجب أن يكون حجم الإناء أكبر من الحجم الكلى للسائل بمرتين على الأقل ، أى أن حجم الإناء يجب أن يكون حوالى ٢٠٠ ملل .

والإناء الأكثر ملاءمة لإجراء عمليتى الإذابة والترسيب هو الكأس الزجاجى الطويل الشكل . ولا يجوز إجراء الترسيب فى الدوارق الزجاجية نظراً لأنه من غير الممكن استخراج الراسب بأكمله منها . هذا ويتعين حجم كل من زجاجة الساعة وساق التحريك الزجاجية انطلاقاً من حجم الكأس الزجاجى الذى تم انتقاؤه .

إذن ، يحتاج تنفيذ التحليل المعنى إلى الأوانى التالية :

١ ــ كأس زجاجى سعته ٢٠٠ ملل ؛

٢ ــ زجاجتا ساعة قطر الأولى ٧٠ ملم والثانية ٩٠ ملم ، وتستعمل الأولى لأخذ الوزنة والثانية لتغطية الكأس ؛

٣ ــ ساق تحريك زجاجية يزيد طولها عن طول الكأس بمرة ونصف ؛

٤ ــ قمع قطره ٥٠ ــ ٧٠ ملم وتكون نهاية أنبوبه مائلة ؛
٥ ــ بوتقة رقم ٣ من البورسلين .

تحفظ الأوانى فى خزانة طاولة العمل . ويجب أن تغطى رفوف الخزانة بورقة بيضاء نظيفة توضع فوقها قطعة من زجاج النوافذ . وتحفظ الكؤوس النظيفة الفارغة بوضعها رأساً على عقب . أما الكؤوس المحتوية على المحاليل ، فتغطى بزجاجات ساعة بينما تغطى أعناق الدوارق بورقة نظيفة .

تنظيف الأوانى : يجب أن تكون جميع الأوانى التى يتعامل بها المحلل الكيميائى نظيفة جداً . وعندما يبدو الإناء الجاف (الكأس أو الدورق) شفافاً لدى فحصه على الضوء فهذا لا يعنى بعد أنه نظيف . وللتأكد من ذلك يوجه من زجاجة الغسل تيار رفيع من الماء المقطر إلى جدار الكأس الداخلى مع تدوير الكأس فى الوقت ذاته . ولا يعتبر الإناء نظيفاً إلا عندما يبلل الماء جدرانه بالتساوى تماماً دون أن يتجمع على شكل قطرات وجداول .

يغسل الإناء الوسخ أو المغبر بالماء العادى أولا مع الاستعانة بالفرشاة لنزع الأوساخ بالحك . ويجب أن يجرى هذا العمل بحذر نظراً لأنه من الأمور المألوفة هنا أن يقوم الكيميائى المبتدئ بتنفيذ ذلك فيكسر الإناء ويجرح يديه . وبوجه عام ، فانه يتوجب على الكيميائى عدم استخدام القوة عند التعامل بالأدوات الزجاجية المخبرية وأن يظهر أكبر ما يمكن من الحذاقة والإتقان فى العمل . ولا يجوز بأية حال من الأحوال تنظيف جدران الإناء بيد الفرشاة المعدنية . فهذا يؤدى إلى حدوث تخرشات وخدوش يتكسر الإناء من جرائها أثناء التسخين .

وبعد الغسل بالماء يبدأ الغسل بأحد السوائل المنظفة .

يعتبر محلول البوتاسا الكاوية فى الكحول أفضل سائل منظف لهذه الغاية . وهو يحضر بإذابة ٤٠ ــ ٥٠ جم من البوتاسا الصلبة فى ٥٠٠ ملل من الماء فى كأس من البورسلين حيث يسخن المحلول كثيراً أثناء ذلك . وبعد أن يبرد يضاف إليه الكحول التجارى حتى يصبح الحجم الكلى ١ لتر . ولا داعى هنا أبدا لاستعمال كحول نقى مكرر التقطير .

وثمة سائل منظف آخر يدعى المخلوط الكرومى ، وهو يحضر بخلط حمض الكبريتيك المركز مع محلول مائى مشبع من $K_2Cr_2O_7$ أو $Na_2Cr_2O_7$ بنسبة ١ : ١ .

ولا بد من التذكر لدى تحضير المخلوط الكرومى أنه ، لتفادى الرذاذ ، ينبغى إضافة حمض الكبريتيك إلى المحلول المائى المشبع من ثانى الكرومات وليس العكس .

ويمكن استعمال محلول مشبع من الصودا المكلسة (calcined soda) وتدعى أيضا كربونات الصوديوم التجارية (soda ash) كسائل منظف أيضا .

إن جميع السوائل المنظفة كاوية جدا . فسقوطها فى العين قد يؤدى إلى فقد البصر (العمى) . وهى تحرق الجلد وتترك بقعاً على الملابس أو تحرقها أيضا . ولهذا يمنع منعاً باتاً حمل الإناء أو الفرشاة التى يقطر منها السائل المنظف والتجول بها فى المخبر . كما يجب اتخاذ احتياطات خاصة أثناء التعامل بهذه السوائل .

تحفظ السوائل المنظفة فى زجاجات سميكة الجدران . وعندما يراد استعمالها للغسل تصب كمية منها فى الإناء المراد غسله ويحرك هذا الإناء بحيث يبلل المحلول جميع جدرانه ومن ثم يعاد المحلول إلى زجاجته . وبعد ذلك ينقل الإناء إلى حوض الغسيل أو المغسلة حيث تمسح جدرانه المبللة ببقايا السائل المنظف مسحاً جيداً بالفرشاة ويتابع الغسل بالماء والفرشاة أولا ثم بالماء فقط . وأخيراً تغسل جدران الإناء الداخلية مرتين أو ثلاث مرات بالماء المقطر من زجاجة الغسل . وإذا ظهر بعد ذلك أن الماء يتجمع على الجدران الداخلية بشكل قطرات ، أعيدت العملية كلها من جديد .

ينشف الإناء المغسول من الخارج بقماش تيلى نظيف أو بمنشفة حتى الجفاف وبدون لمس جدرانه الداخلية التى تنشف فى حالات نادرة فقط .

طريقة العمل : أخذ الوزنة : توزن زجاجة ساعة جافة ونظيفة على ميزان كيميائى تكنيكى بدقة لا تتجاوز ٠,٥ جم . وبعد أن تسجل كتلة الزجاجة فى دفتر المخبر ترفع السنجات وتوازن الزجاجة بقطع فلزية . تضاف إلى هذه القطع سنجات (٠,٤ جم) تعادل كتلة الوزنة ثم يفتح المكبح ويصب الملح من أنبوب الاختبار فى وسط الزجاجة إلى أن يصبح الميزان متوازناً تقريباً ، يغض النظر عن الزيادة

الطفيفة فى وزن الزجاجة مع الوزنة . وأخيراً تنقل الزجاجة مع الوزنة إلى الميزان التحليلى حيث توزن بدقة بعد اتخاذ جميع الاحتياطات والتدابير المذكورة آنفا .

بعد تدوين الكتلة الدقيقة فى الدفتر ترفع الزجاجة بحذر من كفة الميزان ثم تصب الوزنة فى الكأس النظيف المعد لها والموضوع على صفيحة من الزجاج تبلغ أبعادها ٢٥ × ٢٥ سم تقريباً . هذا وتوضع تحت الصفيحة ورقة يختلف لونها عن لون المادة الموزونة .

لا يجب صب الوزنة بكاملها . إذ تكفى تلك الكمية من الملح التى تتساقط فى الكأس بعد الطرق على زجاجة الساعة طرقات خفيفة بواسطة ساق زجاجية (انظر الشكل ٣) . ولا يجوز أن يضيع أى جزء من الوزنة مهما كان طفيفاً أثناء نقلها إلى الكأس . فاذا اكتشفت حبيبات الملح خارج الكأس أو زجاجة الساعة وجب وقف العملية وتنظيف الزجاجة والكأس ثم تجفيفها وإعادة العملية من جديد .

وعند أخذ الوزنة بهذه الطريقة لا يجوز صبها من زجاجة الساعة بواسطة ساق زجاجية . وإذا كان من الضرورى القيام بذلك وجب وضع الساق فى الكأس وتركها حتى انتهاء الترسيب .

بعد صب الوزنة يغطى الكأس بزجاجة ساعة أخرى وتوضع زجاجة الساعة الأولى على كفة الميزان التحليلى . يرفع الراكب من لوحة التدريج وترفع من كفة الميزان الحاوية للسنجات سنجة صغيرة تلو الأخرى إلى أن ترجح كفة الزجاجة . وتتابع عملية الوزن بعدئذ . تسجل كتلة الزجاجة فى الدفتر تحت كتلتها مع الوزنة وتحسب الكتلة الدقيقة للوزنة المأخوذة من الفرق بين هاتين الكتلتين .

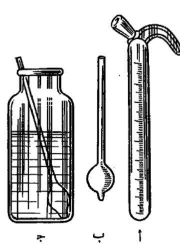
ويجب أن تجرى عمليتا الوزن الواحدة تلو الأخرى مباشرة .

الإذابة : يصب بحذر فى الكأس المحتوى على الوزنة من أسطوانة مدرجة ١٠٠ ملل من الماء المقطر . ويستعان لهذا الغرض بساق زجاجية ينساب عليها الماء عند سقوطه فى الكأس . تسخن بلطف محتويات الكأس (مع الساق الزجاجية المغموسة فيها) حتى تذوب الوزنة كلها .

الترسيب : يسخن محلول $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ حتى الاقتراب من الغليان . وتفضل لهذا الغرض الحمامات المائية ذات التسخين الكهربائى .

يضاف المرسب ببطء نقطة فنقطة مع تحريك المحلول باستمرار . هذا ويفضل استخدام الأوانى المبينة على الشكل ٤٣ وذلك من أجل إضافة المرسب .

تضاف إلى المحلول مع الدفعات الأولى من المرسب ٣ ملل من محلول HCl ذى التركيز ٢ ع . ويهدف ذلك إلى تفادى تشكل المحاليل الغروانية وتحسين ترسيب $BaSO_4$.



شكل ٤٣ . الأوانى المستخدمة لتنقيط المرسب :
أ ـ قطارة على شكل أنبوب اختبار ، ب ـ ماصة ذات انتفاخ كروى ، جـ ـ ماصة ذات انتفاخ كروى فى زجاجة السائل المراد تنقيطه

يتم الترسيب عمليا على النحو التالى :

١ ـ يوضع محلول كلوريد الباريوم المسخن حتى الاقتراب من الغليان فى حمام مائى ساخن .

٢ ـ يسخن فى دورق ذى عنق عريض أو قطارة (شكل ٤٣ ، أ) ٥ ـ ١٠ ملل من محلول H_2SO_4 ذى التركيز ٢ ع .

٣ ـ ينقط ببطء من الماصة أو القطارة (بشرط ألا تتعدى سرعة التنقيط نقطة واحدة فى الثانية) ٣ ملل من محلول H_2SO_4 ذى التركيز ٢ ع ، مع تحريك المحلول باستمرار بساق زجاجية تترك فى الكأس .

تهضيم الراسب : يحتوى الراسب المتكون فى أول الأمر على عدد كبير من الجسيمات الدقيقة جدا من $BaSO_4$. لذا يبقى السائل الكائن فوق الراسب عكراً لفترة طويلة .

ولتهضيم الراسب ، تجرى العمليات التالية :

١ ـ مع مراعاة عدم ضياع أى جسيم من الراسب ، تسحب الساق الزجاجية التى حرك بها المحلول وتغسل فوق الكأس بتيار من الماء من زجاجة الغسل بحيث

ينساب الماء على الساق ويتساقط فى الكأس . وبعد التأكد من عدم بقاء أى جسيم من الراسب على الساق الزجاجية تنحى هذه الأخيرة جانبًا وتوضع فى خزانة الأدوات الزجاجية .

٢ - تغطى الكأس بزجاجة ساعة (بحيث يتجه وجهها المقعر نحو الأسفل) وتوضع فى حمام مائى حتى انتهاء الجلسة العملية .

٣ - عند انتهاء الجلسة العملية تنقل الكأس المغطاة إلى الخزانة وتحفظ هناك حتى الجلسة القادمة نظراً لأن المعالجة اللاحقة يمكن إجراؤها بعد فترة لا تقل عن أربع ساعات (ويفضل أن تجرى فى اليوم التالى) . ويجب أخذ هذا الأمر بعين الاعتبار عند وضع خطة العمل . ولتفادى إضاعة الوقت يجرى الترسيب قبل حوالى ساعة من انتهاء الجلسة على أن تستغل بداية الجلسة لأعمال أخرى . وقبل ابتداء الجلسة القادمة يكون الراسب قد تهضم حيث يشرع عندئذ فى عملية الترشيح .

غالبا ما تصادف فى العمل التحليلى عمليات تلقائية مثل المذكورة أعلاه (أى عمليات لا تحتاج إلى تدخل المحلل مباشرة) . ولهذا فإن المحلل يقوم عادة بعمليتين ، وأحياناً بثلاث عمليات ، فى آن واحد ، وذلك لاستغلال الوقت فى المخبر استغلالاً تاماً .

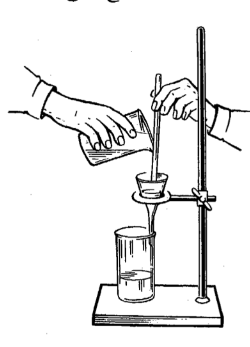
التأكد من تمام الترسيب : عندما يتهضم الراسب ويستقر بحيث يصبح السائل فوقه صافياً تماماً ، تنقط بحذر من الماصة (تمسك الماصة بحيث يكون طرفها الحاد على بعد ١ سم من سطح المحلول) فى المحلول الصافى نقطة أو نقطتان من محلول H_2SO_4 ذى التركيز ٢ ع . ويراقب بانتباه كيف يمتزج الحمض مع المحلول . فاذا لم يظهر عكر فى هذا المكان اعتبر الترسيب منتهياً .

الإبانة والترشيح : يتوقف اختيار كل من ورقة الترشيح والقمع اللازمين لهذه العملية والعمليات اللاحقة بها على حجم الراسب وخواصه . فالراسب من $BaSO_4$ المتكون هنا هو راسب ثقيل وكثيف يتألف من بلورات ناعمة جدا ، وحجمه ليس كبيراً ، لذا ينبغى فى هذه الحالة أخذ ورقة ترشيح دقيقة المسام يبلغ قطرها ٩٠ ملم ، ذلك أن الأوراق الكبيرة تحتاج الى وقت أكبر لغسلها كما تكون كمية كبيرة

من الرماد . أما القمع المناسب لهذه الورقة ، فيجب ألا يقل قطره عن ٥٠ ـ ٦٠ ملم نظراً لأن طرف الورقة يجب أن ينخفض عن طرف القمع لدى الالتصاق به بمقدار ٥ ـ ١٠ ملم على الأقل .

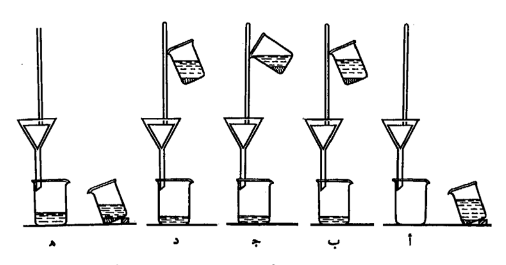
تلصق ورقة الترشيح على القمع بالطريقة العادية (بطيها أربع مرات) وتبلل بالماء المقطر ثم يضغط عليها بأصبع نظيفة كي تلتصق بجدار القمع . وقد تختلف زاوية القمع أحيانا عن ٦٠° الأمر الذى يؤدى إلى عدم التصاق ورقة الترشيح (تساوى الزاوية عند رأسها ٦٠°) التصاقا تاما على جدار القمع . عندئذ ينبغى طى ورقة الترشيح بحيث توافق الزاوية عند قمة مخروطها زاوية القمع . وهنا يمكن التغاضى عن أن ورقة الترشيح قد تبتعد قليلا عن جدار القمع فى الجزء السفلى منه إلا أنه لا يسمح أبدا بأن يحدث هذا الابتعاد عند جوانب الورقة . ولإتقان عملية طى ورقة الترشيح بشكل صحيح يفضل التمرن على ذلك فى أول الأمر باستعمال ورقة عادية . ولا يجوز بعد طى ورقة الترشيح أن يضغط بشدة على رأسها نظراً لأنها تتمزق بسهولة فى هذا المكان .

وبعد تهيئة وجمع الأدوات اللازمة لعملية الترشيح يشرع بعملية الإبانة ثم الترشيح . ولتحقيق ذلك يجلس الطالب أمام طاولة المخبر ويضع أمامه الجهاز المعد لعملية الترشيح (شكل ٤٤) . تمسك الساق الزجاجية وهى فى وضع عامودى باليد اليسرى بينما تمسك الكأس باليد اليمنى وتوجه شفتها نحو اليسار . ولمنع اليدين من الارتجاف يسند المرفقان إلى الطاولة . وتدخل نهاية الساق فى القمع حتى نقطة أخفض من طرف ورقة الترشيح دون أن تلمسها ثم تمال الكأس قليلا وبحذر حتى تلامس شفتها الساق الزجاجية : وبعد ذلك



شكل ٤٤ . عملية الترشيح

فقط يجب إمالة الكأس كى يسيل السائل منها على الساق الزجاجية ويملأ ورقة الترشيح (شكل ٤٥) . وهنا لا يجوز أن يصل مستوى السائل إلى طرف ورقة الترشيح بل يجب أن ينخفض عنه بمقدار ٥ ــ ١٠ ملم على الأقل ، وإلا فإن المحلول مع جسيمات الراسب سيبلل جدار القمع وسيمر بين القمع وورقة الترشيح . ولهذا فإنه عندما يقال بوجوب ملء ورقة الترشيح يقصد بذلك أن يكون مستوى السائل أخفض من طرف الورقة بـ ٥ ــ ١٠ ملم .



شكل ٤٥ . الوضع المتسلسل للكأس الحاوى على المحلول والراسب أثناء الإبانة :

أ ــ تدخل الساق الزجاجية فى القمع دون أن تمس ورقة الترشيح ؛ بـ ، جـ ، د ــ عند صب المحلول فى القمع لا يجوز رفع الكأس عن الساق الزجاجية ؛ هـ ــ القمع مملوء بالمحلول

وبعد « ملئ » ورقة الترشيح ، تحول أولا الكأس إلى وضع عامودى مع بقاء شفتها ملامسة للساق ومن ثم تنحى عنها . وإذا حدث عكس ذلك فإنه ستبقى على شفة الكأس قطرة من المحلول ستسيل على جدار الكأس الخارجى .

يجب أن يصب المحلول مراراً فى ورقة الترشيح أثناء الإبانة ، وذلك لأن الترشيح عندما تكون الورقة « مملوءة » بالسائل يجرى بسرعة أكبر من جراء الضغط الناجم عن عمود السائل ، ولهذا يفضل عدم ترك الكأس جانبا .

يجب أن تستخدم فى التحليل الكمى زجاجة غسل مريحة ومزودة بأنبوب زجاجى ذى نهاية مسحوبة وحادة . كما يجب أن يكون تيار السائل المندفع من

زجاجة الغسل رفيعاً جداً وذلك كى لا تستهلك كمية كبيرة من السائل أثناء الغسل .

وتؤدى إضافة سائل الغسل بكميات زائدة عن اللزوم إلى ضياع الوقت وفقدان قسم من الراسب (فكلما ازداد حجم السائل ازدادت كمية الراسب المفقودة من جراء ذوبانها فى هذا السائل) . هذا ويلف عنق زجاجة الغسل إما بشريط من الاسبستوس أو بخيط رفيع من المصيص وذلك لتفادى حرق اليدين أثناء التعامل بسائل غسل ساخن .

يحضر فى زجاجة الغسل ٢٥٠ ملل من سائل الغسل الدافئ والمحتوى على ١ ــ ٢ ملل من محلول H_2SO_4 ذى التركيز ٢ ع . ويضاف فى الكأس بحذر ، كى لا يتناثر الراسب ، ٤٠ ــ ٥٠ ملل من هذا السائل . وبعد ذلك يحرك الراسب بساق زجاجية ثم يترك ليستقر مدة ١٠ ــ ١٥ دقيقة .

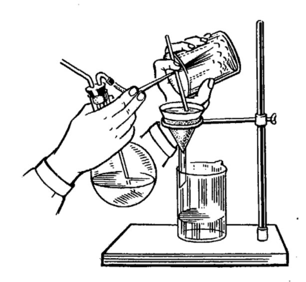
يرشح من جديد المحلول الكائن فوق الراسب المستقر وذلك خلال ورقة الترشيح نفسها . وبما أن المحلول المراد ترشيحه الآن أكثر تعكراً من المحلول السابق لذا تنسد مسام ورقة الترشيح وتتباطأ عملية الترشيح . فلكى لا تتعب اليد من مسك الكأس الفترة الواقعة بين صب دفعة وأخرى من المحلول ، فإنه يمكن وضع الكأس وساق التحريك مغموسة فيها على الطاولة بعد أن تسند بقطعة من المطاط أو الخشب (انظر الشكل ٤٥ ، هـ) . فى هذه الحالة يتجمع الراسب تحت شفة الكأس ويستقر هناك .

وعندما يبدأ الراسب بالتحرك أثناء صب المحلول فيها بعد ، فإنه يضاف إليه ٤٠ ــ ٥٠ ملل من سائل الغسل ويترك ليستقر من جديد ثم يبان للمرة الأخيرة . ولدى الانتهاء من عملية الإبانة الثالثة يحرك الراسب وينقل بحذر إلى ورقة الترشيح .

ولا بد من التنويه بأن الخسارة الكبرى فى الراسب عند المحلل الكيميائى المبتدئ تكون ناجمة عن عدم استعماله بشكل صحيح لساق التحريك الزجاجية التى لا يجوز وضعها على الطاولة أو على شئ آخر . فهى إما أن تمسك باليد أو تغمس فى السائل المراد ترشيحه أو توضع على حافة الكأس مستندة على تجويف

شفتها . وعند رفع الساق يجب نزع القطرة العالقة عليها ، ويتم ذلك بلمسها إما لجدار الكأس أو للقسم العلوى من ورقة الترشيح .

غسل الراسب : بعد ما ذكر أعلاه تبدأ عملية غسل الراسب ونقل ما تبقى منه نهائيا من الكأس إلى ورقة الترشيح .



شكل ٤٦ . جرف الراسب المتبقى على جدران الكأس بالماء

لا تبدأ عملية الغسل إلا بعد أن يكون السائل بأكمله وحتى آخر قطرة منه قد مر من خلال ورقة الترشيح . عندئذ يوجه تيار من سائل الغسل بواسطة زجاجة الغسل على جدران الكأس بحيث يجرف الراسب معه وينسكب على ورقة الترشيح (شكل ٤٦) . وهنا يستهلك من سائل الغسل ما يكفى منه لغمر ورقة الترشيح . وتكرر العملية إلى أن يصبح الراسب بأكمله على ورقة الترشيح . ولا داعى لجرف جسيمات الراسب العالقة تحت شفة الكأس وإعادتها إلى قعر الكأس ، فهى تنتقل بسهولة إلى ورقة الترشيح أثناء الغسل اللاحق . هذا وتوضع الكأس على الطاولة بحيث يستند أحد طرفيها على ركيزة خشبية .

وللتأكد من أن الراسب كله قد أصبح على ورقة الترشيح ، تفحص الكأس فحصاً جيداً فى الضوء . فاذا ظهر أن جسيمات من الراسب لا تزال موجودة فيها يضاف إلى الكأس قليل من سائل الغسل ثم تمسك وهى عمودية ويجرف الراسب

بساق زجاجية يغمس طرفها فى السائل بعد كل جرفة . ولا يجوز فى هذه الحالة الضغط بشدة على الساق الزجاجية ، لأن ذلك قد يسبب خدش جدران الكأس . هذا وتنقل جسيات الراسب من جدران الكأس إلى ورقة الترشيح بجرفها بماء الغسل حسب الطريقة المبينة على الشكل ٤٦ .

اختبار جودة الغسل : للتأكد من أن الراسب قد غسل كليا ، يكشف فى الراشح عن الأيونات Cl^- (نظراً لأن حمض الهيدروكلوريك قد أضيف إلى المحلول قبل الترسيب) . ولهذا الغرض يؤخذ فى أنبوب اختبار قليل من الراشح ويضاف إليه ٢ ـ ٣ نقاط من محلول $AgNO_3$ ذى التركيز ٠,١ ع . فاذا لم يظهر عكر من $AgCl$ اعتبر الراسب نظيفاً ، وشرع فى غسله بالماء النقى كى تفصل منه الأيونات SO_4^{2-} التى توجد فى سائل الغسل . ويكفى لذلك أن تكرر عملية الغسل ثلاث مرات .

تجفيف الراسب : يغطى القمع المحتوى على الراسب المغسول بقطعة من الورق يثنى طرفها نحو الأسفل وتثقب عدة ثقوب صغيرة للإسراع فى انفصال أبخرة الماء . ثم يترك ليجف إما فى خزانة التجفيف أو فى خزانة الأدوات الزجاجية (فى حال متابعة العمل فى الجلسات القادمة) .

حرق ورقة الترشيح : تحرق ورقة الترشيح بغية فصل الراسب منها . ولتحقيق ذلك ، توضع البوتقة المعدة لذلك والمحمصة سلفا حتى ثبات كتلتها على حلقة حامل حديدى بحيث تستند على مثلث خزفى كما هو مبين على الشكل ١٢ . وتوضع فى البوتقة ورقة الترشيح الحاوية على الراسب وهى مطوية بالطريقة المذكورة فى البند ١٢ ، ثم يوضع تحت البوتقة مصباح غازى أو كحولى ذو لهب غير كبير .

وبما أنه قد يبدأ عند درجة حرارة مرتفعة تفاعل اختزال كبريتات الباريوم بواسطة كربون ورقة الترشيح

$$BaSO_4 + 4C \longrightarrow BaS + 4CO$$

لذا يجب أن يكون التسخين ضعيفا أثناء الحرق دون السماح لورقة الترشيح بالاشتعال . إذ يجب أن تتفحم وتحترق دون التهاب .

تحميص الراسب : تمسك البوتقة المحتوية على ورقة الترشيح المرمدة ، بواسطة ملقط بوتقة معدنى ، وتنقل بحذر إلى فرن لافع كهربائى مسخن حتى الدرجة ٨٠٠ °م . فعند هذه الدرجة يتم الاحتراق الكامل لورقة الترشيح .

ولا يجوز أن يكون التحميص فى هذه العملية شديداً جداً نظراً لأن $BaSO_4$ قد يتفكك عند درجة حرارة كبيرة جداً مما يؤدى إلى انخفاض كتلة الراسب وتغير تركيبه :

$$BaSO_4 \longrightarrow BaO + SO_3$$

هذا وتستخدم فى عملية التحميص كذلك مصابيح غازية ذات لهب قوى .

التبريد والوزن : بعد التحميص مدة ساعة تسحب البوتقة بواسطة الملقط من الفرن وتوضع فى مجفف بالقرب من الفرن . وبما أن الهواء الموجود فى المجفف يسخن ثم يتمدد من جراء وضع البوتقة المحمصة فيه ، لذا لا يجوز تغطية المجفف فوراً (فالهواء الساخن قد يدفع الغطاء الذى يسقط من على المجفف ويتحطم) . ولهذا ، فانه عند تغطية المجفف يزاح الغطاء جانبا عدة مرات كى يتساوى الضغط داخل المجفف مع الضغط الخارجى .

ينقل المجفف إلى غرفة الموازين حيث يترك هناك مدة ٢٠ ـ ٣٠ دقيقة كى تبرد البوتقة الحاوية على الراسب . وبعد ذلك توزن هذه البوتقة وتسجل الكتلة الحاصلة فى دفتر المخبر. تحمص البوتقة مرة أخرى مدة ٣٠ ـ ٤٠ دقيقة ثم توزن من جديد . فإذا ظهر أن الكتلة قد انخفضت بمقدار لا يزيد عن ٠,٠٠٠٢ جم اعتبر العمل منتهياً وشرع فى عملية الحساب .

بند ٢٣ ـ كيفية التسجيل فى دفتر المخبر (نموذج)

العمل رقم ٣ : تقدير الباريوم فى $BaCl_2 \cdot 2H_2O$

I ـ طريقة العمل

(أ) تؤخذ وزنة من $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

(ب) تذاب الوزنة فى الماء .

(جـ) ترسب الأيونات Ba^{2+} على شكل $BaSO_4$ وذلك بواسطة محلول من H_2SO_4 تركيزه ٢ ع وبوجود HCl :

$$BaCl_2 + H_2SO_4 \longrightarrow \downarrow BaSO_4 + 2HCl$$

(د) يرشح الراسب $BaSO_4$ ويغسل ويجفف ثم يحمص حتى ثبات كتلته .

II ـ الحسابات التمهيدية

١ ـ حساب الوزنة

(أ) المعطيات الأولية : الوزن الجزيئى لـ $BaCl_2 \cdot 2H_2O$: ٢٤٤,٢٨ ؛ الوزن الجزيئى لـ $BaSO_4$: ٢٣٣,٤٠ ؛ كتلة الراسب $BaSO_4$: ٠,٤ جم .

(ب) الحساب :

$BaSO_4$	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$
233.40 g	244.28 g
0.4 g	x g

$$x = \frac{0.4 \times 240}{230} \approx 0.4 \text{ g}$$

٢ ـ حساب كمية المذيب

يؤخذ ١٠٠ ملل من الماء ، إنطلاقا من أن تراكيز المحاليل أثناء ترسيب $BaSO_4$ يجب ألا تكون كبيرة .

٣ ـ حساب كمية المرسب

(أ) المعطيات الأولية : تركيز محلول H_2SO_4 : ٢ ع ؛ وزنة $BaCl_2 \cdot 2H_2O$: ٠,٤ جم .

(ب) الحساب :

$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	$2n\ H_2SO_4$
122 g	500 ml
0.4 g	x ml

$$x = \frac{0.4 \times 500}{122} \approx 1.6 \text{ ml}$$

إذن ، فلترسيب ٠,٤ جم من $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ نحتاج الى ١,٦ ملل من محلول H_2SO_4 ذى التركيز ٢ ع ، بينما يؤخذ ٥ ملل كى تبلغ الكمية الفائضة من الحمض ٣٠٠٪ .

III ـ محضر التحليل

١ ـ كتلة زجاجة الساعة بعد وزنها على الميزان الكيميائى التكنيكى	٨,٥ جم
٢ ـ كتلة الوزنة من $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ بعد وزنها على الميزان الكيميائى التكنيكى	٠,٤ جم
٣ ـ كتلة الزجاجة مع الوزنة بعد الوزن على الميزان التحليلى	٨,٨٦٥٤ جم
٤ ـ كتلة الزجاجة وهى فارغة	٨,٥٢١٤ جم
٥ ـ الكتلة الدقيقة للوزنة	٠,٣٤٤٠ جم
٦ ـ كتلة البوتقة بعد وزنها على الميزان الكيميائى التكنيكى	٦,٢ جم

٧ ـ كتلة البوتقة بعد التحميص الأول ووزنها على الميزان التحليلى ٦٫٢١٦٨ جم
٨ ـ كتلة البوتقة بعد التحميص الثانى ٦٫٢١٦٢ جم
٩ ـ كتلة البوتقة بعد التحميص الثالث ٦٫٢١٦٢ جم
١٠ ـ كتلة البوتقة مع الراسب بعد التحميص الأول ٦٫٥٥١٨ جم
١١ ـ كتلة البوتقة مع الراسب بعد التحميص الثانى ٦٫٥٤٥٢ جم
١٢ ـ كتلة البوتقة مع الراسب بعد التحميص الثالث ٦٫٥٤٤٢ جم
١٣ ـ كتلة البوتقة مع الراسب بعد التحميص الرابع ٦٫٥٤٤٠ جم
١٤ ـ كتلة الراسب المحمص من $BaSO_4$ ٠٫٣٢٧٨ جم

IV ـ حساب نتائج التحليل

$$F_{Ba/BaSO_4} = 0.5885 \qquad \log F = \bar{1}.7698$$

١ ـ ما هى كمية Ba الموجودة فى الراسب ؟

$$0.3278 \times 0.5885 = a \ g$$

٢ ـ ما هى النسبة المئوية لـ Ba فى العينة ؟

0.3440 (الوزنة) 100%

a $x\%$

$$x = \frac{0.3278 \times 0.5885 \times 100}{0.3440} = 56.08\%$$

$$\begin{array}{rl} \log 0.3278 = & \bar{1}.5156 \\ + \log 0.5885 = & \bar{1}.7698 \\ \log 100 = & 2 \\ \hline & 1.2854 \\ - \log 0.3440 = & \bar{1}.5366 \\ \hline \log x = & 1.7488 \\ x = & 56.08 \end{array}$$

V ـ يومية التحليل

٣ ـ ١٠ ـ ١٩٧٨ : أخذت وزنة من $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. أذيبت هذه الوزنة . تم الترسيب . حمصت البوتقة ووزنت للمرة الأولى . إستغرق هذا العمل ساعتين .

٦ ـ ١٠ ـ ١٩٧٨ : رشح الراسب وغسل . وزنت البوتقة للمرة الثانية . إستغرق العمل ثلاث ساعات .

١٠ ـ ١٠ ـ ١٩٧٨ : حرقت ورقة الترشيح وحولت إلى رماد . أجرى التحميص الأول ووزن الراسب . إستغرق العمل ساعتين .

١٢ ـ ١٠ ـ ١٩٧٨ : حمص الراسب ووزن للمرة الثانية . أجرى الحساب . استغرق العمل ساعتين .

بند ٢٤ ـ تعيين الكلور فى كلوريد الباريوم

يعتمد تعيين الكلور بالطريقة الوزنية على قدرة الأيونات Cl^- على التفاعل مع الأيونات Ag^+ وتكوين راسب من AgCl غير ذواب عملياً :

$$BaCl_2 + 2AgNO_3 \longrightarrow \downarrow 2AgCl + Ba(NO_3)_2$$

ولدى القيام بهذا التحليل يجب الأخذ بعين الاعتبار أنه لا يجوز تحميص الراسب AgCl مع ورقة الترشيح نظراً لأن أيونات الفضة تختزل بسهولة أثناء التسخين وفى وجود المواد العضوية حيث يتكون من جراء ذلك Ag .

ولهذا يفضل لفصل AgCl عدم استعمال ورق الترشيح بلا رماد وإنما تستخدم فى هذه الحالة بوتقة الترشيح (انظر الشكل ٧) .

تنتمى الفضة إلى الفلزات الثمينة . ولهذا لا يجوز أن يطرح جانباً أى محلول أو راسب مهما كانت كمية الفضة فيه طفيفة بل يتوجب على الطالب أن يجمع كل النفايات الحاوية على الفضة ويسلمها إلى محضر المخبر.

الحسابات التمهيدية : تحسب سلفا وزنة $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ انطلاقاً من أن الراسب AgCl ثقيل وأنه يجب الحصول على حوالى ٠,٥ جم منه . وعلاوة على ذلك يحسب حجم المحلول من $AgNO_3$ اللازم لعملية الترسيب .

ويستخدم عادة من أجل الترسيب محلول تركيزه ٠,١ ع . والملح المذكور أعلاه غير طيار ، لذا يجب ألا تزيد الكمية الفائضة من محلول $AgNO_3$ المأخوذ عن ٢٠٪ .

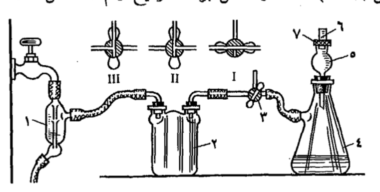
طريقة العمل : تؤخذ وزنة من $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ حسب الطريقة المذكورة فى العمل السابق ، وتذاب أثناء التسخين فى ٧٠ ــ ٨٠ ملل من الماء المقطر فى كأس سعته ١٥٠ ــ ٢٠٠ ملل ويضاف مع التحريك المستمر إلى المحلول الناتج من كلوريد الباريوم الحجم المحسوب من محلول $AgNO_3$ ذى التركيز ٠,١ ع .

يتكون فى بداية عملية الترسيب محلول غروانى من AgCl . فلتخثير AgCl ، يصب فى الكأس ١٥ ملل من محلول HNO_3 ذى التركيز ٢ ع ويسخن المحلول مدة ساعة واحدة على حمام مائى . فمع التسخين والتحريك يتكتل الراسب على شكل ندف ويتجمع فى قعر الكأس .

ولدى الانتهاء من عملية الترسيب ترفع ساق التحريك وتشطف بالماء فوق الكأس ، ثم يغطى الكأس بزجاجة ساعة ويحفظ فى الخزانة حتى اليوم التالى . وهنا لا بد من أن يلف الكأس بورقة سوداء لحمايته من تأثير الضوء ذلك أن AgCl

يتفكك بسهولة فى الضوء ، وهذا ما يؤكده تحول لون الراسب من الأبيض إلى البنفسجى الفاتح . كما لا يجوز أن يجرى الترسيب تحت ضوء ساطع .

الترشيح خلال صفيحة من الزجاج المسامى : تحضر بوتقة الترشيح قبل الشروع بالمرحلة التالية من العمل . وهى بوتقة ذات صفيحة من الزجاج المسامى الذى تترشح المحاليل من خلاله . وترقم بواتق الترشيح الزجاجية للتمييز بين أبعاد المسام الموجودة فيها . فالبوتقة رقم ١ مثلا تحتوى على مسام قطرها ١٠٠ ـ ١٢٠ ميكرومتر (أو ميكرون) (وهى تستعمل لفصل الرواسب ذات الحبيبات الضخمة) . ويبلغ قطر المسام ٤٠ ـ ٥٠ ميكرومتر فى البوتقة رقم ٢ و ٢٠ ـ ٢٥ ميكرومتر فى البوتقة رقم ٣ و ١٠ ميكرومتر فى البوتقة رقم ٤ (التى تستعمل لفصل الرواسب الناعمة جدا مثل $BaSO_4$) . هذا وتستعمل بوتقة الترشيح رقم ٣ لفصل AgCl.



شكل ٤٧ . وحدة لترشيح المحلول خلال بوتقة ترشيح (تحت التفريغ) : ١ ـ مضخة مائية ، ٢ ـ زجاجة وولف ، ٣ ـ صنبور ذو ثلاثة مجارى ، ٤ ـ دورق بنزن ، ٥ ـ قمع لبواتق غوش ، ٦ ـ بوتقة ترشيح ، ٧ ـ حلقة مطاطية ؛ I ، II ، III ـ أوضاع الصنبور ٣

تغسل بوتقة الترشيح بالماء المقطر وتمسح من الخارج بورقة ترشيح سميكة ثم تجفف فى خزانة التجفيف عند الدرجة ١٣٠° م حتى ثبات كتلتها . وبعد أن تثبت كتلة البوتقة ويستقر الراسب فى الكأس بحيث يصبح المحلول الكائن فوقه صافياً تماماً يشرع فى عملية الترشيح التى يسبقها تجميع وحدة الترشيح تحت التفريغ كما هو مبين على الشكل ٤٧ .

تثبت بوتقة الترشيح الموزونة ٦ تثبيتاً محكماً بواسطة حلقة من المطاط فى قمع خاص بالبواتق ٥ . ويدخل هذا القمع بواسطة سدادة من المطاط فى عنق دورق بنزن ٤ الذى تتصل فتحته الجانبية بالمضخة ١ عن طريق صنبور ٣ ذى ثلاثة

مجاری . أما زجاجة وولف ذات العنقين ٢ ، فتمنع سقوط الماء القادم من المضخة فی دورق بنزن .

ومن الممكن تبسيط وحدة الترشيح هذه ، كأن تستبدل ، مثلا ، زجاجة وولف بزجاجة عادية تغطى بسدادة ذات فتحتين ، ويوضع عوضاً عن الصنبور الثلاثی المجاری أنبوب زجاجی بسيط ثلاثی المسالك أيضاً ومتصل بماسورة من المطاط مع مشبك (clip) .

وبعد تهيئة وحدة الترشيح تبدأ عمليتا الإبانة والترشيح : يثبت الصنبور ٣ فی الوضع I ويمرر تيار ضعيف من الماء فی المضخة ثم يبان السائل عن الراسب فی بوتقة الترشيح . تكرر الإبانة مرتين حيث يستخدم محلول من HNO_3 تركيزه ٠,١ ع كسائل غسل . وعندما يراد فصل دورق بنزن عن بقية أجزاء الوحدة يحول الصنبور إلى الوضع II ثم الوضع III .

غسل الراسب : فی عملية الإبانة الثالثة ينقل الراسب كليا من الكأس إلى بوتقة الترشيح حيث يغسلُ بالمحلول نفسه المستخدم فی العملية السابقة . وهنا يجب توجيه تيار سائل الغسل إلى جدران البوتقة ولا يجوز توجيهه على الراسب مباشرة كی لا تجرف طبقته .

وأخيراً يغسل الراسب بالماء المقطر .

تجفيف الراسب : تجفف البوتقة مع الراسب الموجود فيها فی خزانة التجفيف عند الدرجة ١٢٥ ــ ١٣٠°م ويستمر التجفيف إلى أن تثبت كتلة البوتقة .

الترشيح بواسطة ورقة ترشيح عديمة الرماد : من الممكن إجراء الترشيح بواسطة ورقة ترشيح عديمة الرماد (شريط أبيض) . وعندما يحصل راشح عكر نوعا ما فانه يرشح مرة ثانية من خلال ورقة الترشيح نفسها .

وتتبع عند إجراء عمليتی الإبانة والغسل قواعد ووسائل الترشيح المذكورة فی البند ٢٢ .

يجفف الراسب بعدئذ فی خزانة التجفيف عند الدرجة ١٠٠ ــ ١٠٥°م . يسكب الراسب الجاف دفعة واحدة على ورقة مصقولة ويغطى بكأس زجاجی

لحمايته من الغبار . تلف ورقة الترشيح مع ما تبقى عليها من الراسب وتوضع فى البوتقة الموزونة حيث تحرق أولا ومن ثم تحمص . وعندئذ يختزل قسم من الراسب $AgCl$ بواسطة كربون ورقة الترشيح ويتحول إلى فلز الفضة ، وبالتالى يفقد الراسب الصفة التحليلية الأساسية ألا وهى التركيب المعلوم والمحدد . ولهذا تنقط فى البوتقة بعد تبريدها ٣ ـ ٥ نقاط من HNO_3 المركز وتسخن بحذر تحت نافذة سحب الغازات دون السماح للسائل بالترذذ . عندئذ يحدث التفاعل التالى :

$$3Ag + 4HNO_3 \longrightarrow 3AgNO_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$

ولتحويل $AgNO_3$ الناتجة إلى $AgCl$ تعالج محتويات البوتقة بعدة نقاط من حمض الهيدروكلوريك المركز وتجفف بحذر فوق مصباح غازى وتحت نافذة سحب الغازات . ومن الأفضل فى هذه الحالة استخدام حمام هوائى وذلك لتفادى التسخين الزائد وترذذ السائل .

تترك البوتقة لتبرد ثم توضع على صفيحة من الزجاج أو على ورقة مصقولة سوداء ويسكب فيها الراسب المحفوظ تحت الكأس بشرط أن تتخذ عندئذ جميع الاحتياطات الضرورية . يسخن الراسب على مصباح غازى أو فى فرن لافع كهربائى عند درجة حرارة قريبة من الدرجة ٤٠٠°م دون أن يسمح لدرجة الحرارة بالارتفاع حتى الدرجة ٤٥٥°م نظراً لأن الراسب سينصهر عند هذه الدرجة . وبعد ذلك توزن البوتقة بالطريقة العادية ويعاد التسخين إلى أن تثبت كتلة البوتقة .

الميزانية التحليلية : بعد الانتهاء من تحليل $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ والتعبير عن تركيبه بالنسب المئوية يمكن حساب ميزانية جميع الأجزاء المكونة له : فعند إجراء التحليل بشكل جيد يجب أن يكون مجموع النسب المئوية للماء والباريوم والكلور قريبا من ١٠٠٪ .

وإذا ظهر أن نتائج القياسات تختلف كثيراً عن القيم النظرية وجب إعادة القياسات إلى أن يصبح الفرق بين القيم الناتجة والقيم المتوقعة أقل من ٠,٥٪ من القيمة النظرية (١٠٠٪) . ولهذا يجب حفظ عينة الملح حتى تسلم جميع نتائج التحليل .

إعادة حساب نتائج التحليل على عينة جافة تماما : يدخل ماء الاسترطاب (hygroscopic water) فى تركيب جميع المواد تقريبا ، وتتعين كميته بالتجفيف . أما المادة المجففة المراد تحليلها ، فتعتبر جافة تماما . إلا أنه من غير الملائم استعمال عينة من المادة جافة تماما لتعيين جميع عناصر هذه المادة نظراً لكون هذه العينة تتمتع باسترطابية hygroscopicity عالية . ولهذا لا يجرى التحليل على العينات الجافة تماما وإنما يجرى على العينات الجافة هوائيا أو العينات التى تبقى رطوبتها كما هى عند ورود العينة للتحليل .

وتطلق تسمية المواد الجافة هوائيا على المواد التى لا تتغير رطوبتها فى ظروف المخبر العادية (حيث تبلغ رطوبة الهواء حوالى ٧٠٪) .

هذا ويعاد حساب نسبة المكون المراد تعيينه x_A (بالنسب المئوية) على أساس العينة الجافة تماما وذلك باستخدام العلاقة التالية :

$$x_A = \frac{g \times 100}{a} \cdot \frac{100}{(100 - W)}$$

حيث g ـ كمية المكون المراد تعيينه فى وزنة المادة المحللة ،

a ـ وزنة المادة المحللة مقدرة بالجرامات ،

W ـ نسبة الماء فى العينة مقدرة بالنسبة المئوية .

بند ٢٥ ـ تقدير الحديد فى سلك من الفولاذ

لا يعين عادة العنصر الأساسى فى العينة والذى تبلغ نسبته فيها حوالى ١٠٠٪ ، ويقتصر الأمر على تعيين الشوائب فقط . إلا أن هذا التعيين يعتبر أمراً هاماً بالنسبة للمحلل الكيميائى المبتدئ ، نظراً لأنه تتكون فى هذه الحالة كمية كبيرة من راسب لابلورى تختلف معالجته عما هى عليه فى حالة الرواسب البلورية .

ويتم التقدير الكمى للحديد فى سلك من الفولاذ حسب المخطط التالى :

١ ـ تؤخذ وزنة من سلك نظيف جدا وخال من الصدأ وتذاب فى خليط من حمض الهيدروكلوريك والنيتريك . وتهدف إضافة حمض النيتريك الذى

يعتبر مادة مؤكسدة إلى تحويل الحديد بأكمله إلى حديد ثلاثى التكافؤ :

$$Fe + HNO_3 + 3HCl \longrightarrow FeCl_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$

وعندما يذاب السلك فى حمض الهيدروكلوريك فقط ، أى بدون وجود HNO_3 ، يتكون عندئذ ملح من الحديد الثنائى التكافؤ :

$$Fe + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow$$

ويتأكسد جزئيا $FeCl_2$ تحت تأثير أكسيجين الهواء حيث يتحول إلى $FeCl_3$:

$$4FeCl_2 + O_2 + 4HCl \longrightarrow 4FeCl_3 + 2H_2O$$

وكما سنرى فيما بعد ، فان وجود شوائب من الأيونات Fe^{2+} مع الأيونات Fe^{3+} قد يؤدى إلى ارتكاب أخطاء أثناء التحليل .

٢ ـ ترسب أيونات الحديد الثلاثى التكافؤ على هيئة $Fe(OH)_3$ وذلك بواسطة NH_3 :

$$FeCl_3 + 3NH_3 + 3HOH \longrightarrow\downarrow Fe(OH)_3 + 3NH_4Cl$$

فلو كان قسم من الحديد على شكل أيونات Fe^{2+} ، يجرى فى آن واحد تفاعل عكوس آخر هو :

$$FeCl_2 + 2NH_3 + 2HOH \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2NH_4Cl$$

ولبقى قسم من الأيونات Fe^{2+} بدون ترسيب (ترسيب غير كامل) ولأصبح تركيب الراسب غير محدد .

٣ ـ يفصل الراسب $Fe(OH)_3$ بالترشيح ويغسل ثم يحمص . ويتحول هيدروكسيد الحديد الثلاثى التكافؤ أثناء التحميص إلى Fe_2O_3 :

$$2Fe(OH)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$$

ويحدث التفاعل التالى فى حال وجود $Fe(OH)_2$:

$$Fe(OH)_2 \longrightarrow FeO + H_2O$$

حيث يتألف الراسب المحمص عندئذ من خليط من Fe_2O_3 و FeO ويتعذر حساب نتيجة التحليل نظرًا لعدم معرفة كمية كل من هذين الأكسيدين الموجودة فى الراسب .

تجرى الحسابات التمهيدية انطلاقا من أن نسبة الحديد فى السلك هى حوالى ١٠٠٪ وأن كمية الراسب من $Fe(OH)_3$ التى يجب الحصول عليها من الوزنة لا تتجاوز ٠,١ جم . ويستعمل لإذابة الراسب حمض الهيدروكلوريك ذو التركيز ٢ ع ، ويؤخذ هذا الحمض بكمية فائضة جدا بغية زيادة سرعة التفاعل . ويتم الترسيب بمحلول من النشادر تركيزه ١٠٪ . هذا ويجب أن تعاد قراءة البنود ٤ و٦ و٨ و١١ باهتمام تفادياً لحدوث أخطاء فى الحسابات .

طريقة العمل : إذابة الوزنة : توضع الوزنة فى كأس سعته ١٠٠ ــ ١٥٠ ملل . ويصب فى الكأس تحت نافذة سحب الغازات ١٠ ملل من محلول HCl ذى التركيز ٢ ع و ١ ملل من HCl المركز و ١ ملل من HNO_3 المركز . بعد ذلك يغطى الكأس بزجاجة ساعة ويوضع على حمام مائى أو هوائى تحت نافذة سحب الغازات . تذوب الوزنة خلال نصف ساعة حيث يوقف التسخين عندئذ وتشطف زجاجة الساعة بالماء فوق الكأس ثم يخفف المحلول الموجود فى الكأس بالماء حتى الحجم ٥٠ ــ ٦٠ ملل .

فصل الشوائب غير الذوابة : عندما تعالج عينات من السلك تحتوى فى تركيبها على الكربون والسليكون يبقى عادة بعد الذوبان جزء من العينة لا يذوب فى الحمض . ويفصل هذا الجزء المتبقى بترشيح المحلول خلال ورقة ترشيح قطرها ٧٠ ملم إلى كأس سعته ٢٠٠ ــ ٢٥٠ ملل .

تغسل ورقة الترشيح جيدا بالماء وذلك لفصل أيونات الحديد العالقة بها . وللتأكد من تمام فصل هذه الأيونات بعد انتهاء الغسل يستعان بالتفاعل النقطى مع $K_4[Fe(CN)_6]$. فى حال وجود الأيونات Fe^{3+} يتكون راسب أزرق غامق (زرقة بروسيا) . ولتحقيق ذلك تؤخذ من طرف القمع بواسطة ساق زجاجية ، بعد ما يكون المرشح قد غسل جيداً وأصبح لونه أبيض ، قطرة صغيرة من الراشح وتوضع على ورقة ترشيح ، فتتكون بقعة رطبة تبلل من الماصة بقطرة من محلول

$K_4[Fe(CN)_6]$. فإذا لم تتكون بقعة زرقاء اعتبر الغسل منتهياً .

وتكون جميع أيونات الحديد تقريباً قد أصبحت فى الكأس عند اللحظة التى يجرى فيها التفاعل النقطى ، لذا فلا داعى أبداً للخوف من ضياع قسم من الأيونات Fe^{3+} فى قطرة المحلول المأخوذة . أضف إلى ذلك أن حجم القطرة صغير جدا بالمقارنة مع حجم المحلول كله (١٠٠ ملل).

التعادل (neutralization) والترسيب : يسخن الراشح حتى الاقتراب من الغليان ثم تضاف إليه مع التحريك المستمر نقطة فنقطة من محلول النشادر ذى التركيز ١٠٪ حتى يظهر عكر ضعيف من $Fe(OH)_3$ لا يزول بالتحريك . وبعدئذ تضاف الكمية المحسوبة من محلول النشادر السابق وذلك لترسيب $Fe(OH)_3$.

إن الدفعات الأولى من محلول النشادر ، التى تضاف قبل تعكر المحلول ، تستهلك فى عملية تعادل الحمض . وبعد إضافة كل الكمية المحسوبة من محلول النشادر تنطلق من المحلول الناتج رائحة النشادر .

ولدى الانتهاء من عملية الترسيب تسحب ساق التحريك من المحلول (على أن تشطف جسيمات الراسب العالقة بها بالماء فوق الكأس) ويوضع الكأس لمدة ٣٠ دقيقة على حمام مائى يغلى ، كما يمكن أن يسخن السائل حتى الاقتراب من الغليان ثم يترك لمدة خمس دقائق . وبعد ذلك يجوز ترشيح المحلول .

الإبانة والترشيح : تؤخذ لفصل الراسب ورقة ترشيح مسامية (شريط أحمر) لا يقل قطرها عن ٩٠ ملم نظراً لأن الراسب $Fe(OH)_3$ يشغل فى أول الأمر حجماً كبيراً على ورقة الترشيح . تجرى الإبانة كالمعتاد فى المرة الأولى . أما فى المرة الثانية فيضاف لتحسين تخثر الراسب $Fe(OH)_3$ محلول من $NH_4NO_3 + NH_3$ تركيزه ٢٪ . وفى عملية الإبانة الثالثة ينقل الراسب كله إلى ورقة الترشيح حيث يغسل بالمحلول $NH_4NO_3 + NH_3$ نفسه عدة مرات إلى أن يصبح تفاعل الكشف عن الأيونات Cl^- فى المحلول سلبيا . إذ يجب أن تفصل أيونات الكلور من الراسب فصلاً تاماً نظراً لأن $FeCl_3$ يتطاير عند درجات أعلى من الدرجة ٣١٥° م الأمر الذى قد يؤدى إلى ضياع الراسب والحصول على نتيجة للتحليل أقل من النتيجة الحقيقية . وأخيراً يغسل الراسب ٣ ـ ٤ مرات بماء ساخن نقى .

ولا يجوز أثناء الإبانة والترشيح أن يسمح لجسيمات الراسب بالالتصاق على الزجاج بعد أن تجف ، ذلك أنه من المتعذر جدا فصلها بعد ذلك .

يجفف الراسب فى خزانة التجفيف عندما تستمر معالجته خلال الجلسة العملية نفسها . وإذا ترك الراسب حتى الجلسة القادمة فانه يجف جيداً فى الهواء بشرط أن يغطى القمع الحاوى على الراسب بورقة وليس بزجاجة ساعة .

هذا ويتم حرق وترميد ورقة الترشيح وكذلك تحميص الراسب بالطريقة المألوفة .

ويجب أن نتذكر عند حساب نتيجة التحليل أن مولاً واحداً من الراسب Fe_2O_3 يتكون من مولين من الحديد .

بند ٢٦ ـ تقدير الكالسيوم فى كربونات الكالسيوم

يستخدم الكالسيت الطبيعى (الذى يحوى حوالى ١٠٠٪ $CaCO_3$) أوكربونات الكالسيوم التجارية كمادة أولية لهذا الغرض .

وتجرى العملية حسب الترتيب التالى :

١ ـ تذاب الوزنة فى محلول HCl تركيزه ٢ ع .

٢ ـ ترسب أيونات الكالسيوم على هيئة $CaC_2O_4 \cdot H_2O$. ويتم الترسيب إما بحمض الأكساليك أو أكسالات الأمونيوم :

$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O \longrightarrow \downarrow CaC_2O_4 \cdot H_2O + 2NH_4Cl$$

٣ ـ يرشح الراسب ويغسل ثم يحمص . وتجرى أثناء التحميص سلسلة من التفاعلات المتتابعة :

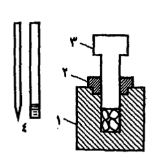
$$CaC_2O_4 \cdot H_2O \longrightarrow CaC_2O_4 + H_2O \uparrow$$

$$CaC_2O_4 \longrightarrow CaCO_3 + CO \uparrow$$

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2 \uparrow$$

إن التفاعل الأخير عكوس ، وهو لا يجرى كميا إلا عند درجة حرارة مرتفعة (٩٠٠ ـ ١٢٠٠ °م) .

الحسابات التمهيدية : يجب ألا تزيد كتلة المادة المترسبة على ٠,١ جم ، نظراً لأن الراسب خفيف ، ويتفكك بصعوبة أثناء التحميص . ويؤخذ حمض الهيدروكلوريك (محلول تركيزه ٢ع) بكمية تزيد ٣ ـ ٤ مرات عن الكمية المحسوبة . أما أكسالات الأمونيوم فتحسب على أساس الملح ذى الصيغة $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ مع إضافة كمية زائدة منها تبلغ ١ جم لكل ١٠٠ ملل من المحلول الذى ستترسب منه الأيونات Ca^{2+} . وكما سنرى فيما بعد ، فان هذا الحجم يعادل ١٥٠ ـ ٢٠٠ ملل (أى أن الكمية الزائدة من الأكسالات تساوى ١,٥ ـ ٢ جم) .



شكل ٤٨ . هاون من الفولاذ ومنحت لسحق العينات الصلبة : ١ ـ هيكل الهاون ٢ ـ حلقة حماية ، ٣ ـ مدقة ، ٤ ـ منحت

الأدوات : تتطلب عملية التحليل الأدوات التالية :

١ ـ هاون (mortar) من الفولاذ (شكل ٤٨) يستخدم فى حال أخذ العينة الأصلية على هيئة قطع ؛

٢ ـ مجموعة من المناخل المخبرية ؛

٣ ـ كأس سعته ٤٠٠ ـ ٥٠٠ ملل يستخدم لإذابة الوزنة ؛

٤ ـ قمع قطره ٧٠ ملم وورقة ترشيح (شريط أزرق) ؛

٥ ـ زجاجتا ساعة تستعمل إحداهما للوزن والأخرى لتغطية الكأس .

طريقة العمل : سحق العينة : توضع قطعة من العينة وزنها ٢ ـ ٣ جم فى هاون من الفولاذ ينظف جيدا بواسطة فرشاة معدنية دائرية من بقايا العينات السابقة فينشف . وتوضع فى الهاون حلقة تحمى المادة من التشتت كما توضع فيه مدقة . يثبت الهاون باليد اليسرى وتمسك باليد اليمنى مطرقة يطرق بها طرقا خفيفا على المدقة . وتدار المدقة من وقت لآخر حول محورها بينما ينكش المسحوق المضغوط بواسطة منحت صغير من الفولاذ . ينخل المسحوق فى منخل يبلغ عدد

الثقوب فى السم[٢] منه لا أقل من ٢٢٥ . تؤخذ القطع المتبقية على المنخل وتسحق مرة أخرى فى الهاون ثم تنخل . وهكذا تستمر العملية إلى أن تنخل العينة كلها ولا يبقى منها أى شىء على المنخل . وبعدئذ يخلط المسحوق جيدًا .

ومن الطبيعى أنه لا داعى لسحق العينة عندما تكون المادة المراد تحليلها متجانسة وعلى شكل مسحوق .

وأخيراً توضع العينة المسحوقة فى أنبوب اختبار نظيف وجاف ثم يغطى بسدادة .

أخذ الوزنة وإذابتها : توزن الوزنة المحسوبة بالطريقة العادية على زجاجة ساعة ثم تنقل إلى كأس سعته ٤٠٠ ـ ٥٠٠ ملل . وبعد ذلك يصب الحجم المحسوب من محلول HCl ذى التركيز ٢ ع فى الكأس بحيث ينساب على ساق زجاجية (دون أن تلمس الساق الوزنة) ويغطى الكأس فوراً بزجاجة ساعة بعد سحب الساق منه . يوضع الكأس على حمام مائى ويترك عليه إلى أن يتوقف نهائيا انطلاق الفقاعات من CO_2 .

تهيئة المحلول لعملية ترسيب أيونات الكالسيوم : لا ترسب الأيونات Ca^{2+} بالأكسالات مباشرة من محلول محايد أو قلوى ، وذلك لأن CaC_2O_4 يترسب فى هذه الحالة بسرعة على شكل راسب ناعم جدا يصعب غسله ويمر خلال مسامات ورقة الترشيح . ولهذا تجرى العملية بشكلٍ آخر بغية إبطاء الترسيب .

يخفف المحلول الحمضى الناتج بعد إذابة الوزنة فى حمض الهيدروكلوريك حتى الحجم ١٥٠ ـ ٢٠٠ ملل . ويحضر فى كأس صغير ، مع التسخين ، محلول من $(NH_4)_2C_2O_4$ تركيزه ٣ ـ ٤٪ ، بعد أن توزن الكمية اللازمة من بلورات الملح على ميزان كيميائى تكنيكى ، ثم ينقل بحذر إلى المحلول الخاضع للترسيب . ففى المحلول الحمضى لا يتكون الراسب بالرغم من وجود الأيونات Ca^{2+} و $C_2O_4^{2-}$ فيه .

الترسيب : عندما تضاف الأيونات OH^- إلى المحلول الحمضى فانها ترتبط مع الأيونات H^+ مكونة جزيئات من H_2O . عندئذ ينخفض تركيز الأيونات H^+ وتنشأ ظروف ملائمة لترسيب أكسالات الكالسيوم . ولتحقيق هذه العملية ، يضاف مع

التحريك المستمر ، إلى المحلول الساخن المحضر بالطريقة المذكورة أعلاه ، نقطة فنقطة من محلول النشادر ذى التركيز ٥٪ .

ولتسهيل العملية ، تضاف فى بداية الترسيب إلى المحلول ٣ ـ ٤ نقاط من دليل الميثيل الأحمر . ومن الممكن أن يضاف محلول النشادر بسرعة مادام لون المحلول لا يزال ورديا . ولكن ما أن يبدأ لون المحلول الوردى بالتحول إلى لون أصفر حتى تبدأ إضافة NH_3 ببطء شديد لا يتعدى ٣٠ نقطة فى الدقيقة مع تحريك المحلول باستمرار بساق تحريك زجاجية لا يجوز أن تلمس جدران الكأس . وتستمر إضافة NH_3 إلى أن تنتشر رائحة النشادر القوية ، حيث يوضع الكأس بعد ذلك على حمام مائى ساخن لفترة لا تقل عن ساعة واحدة . أما عملية فصل الراسب فيفضل أن تؤجل إلى الجلسة القادمة .

الإبانة والترشيح : تجرى عمليتا الإبانة والترشيح بالطريقة العادية بواسطة ورقة ترشيح «شريط أزرق» . أما سائل الغسل المستخدم هنا ، فهو محلول من $(NH_4)_2C_2O_4$ تركيزه ٠,٠٤ جزيئى .

لنحسب ، بالاستعانة بقاعدة حاصل الذوبان ، كمية الراسب التى قد تضيع بالذوبان عند استعمال سائل الغسل المذكور أعلاه . لدينا المعطيات الأولية التالية :

$$SP_{CaC_2O_4} \approx 4 \times 10^{-9}; \ [C_2O_4^{2-}] = 0.04 = 4 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$$

$$[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] \approx 4 \times 10^{-9}; \ [Ca^{2+}] \times 4 \times 10^{-2} = 4 \times 10^{-9}$$

$$[Ca^{2+}] \approx \frac{4 \times 10^{-9}}{4 \times 10^{-2}} = 10^{-7} \text{ mole/l}$$

وبما أن التركيز $[Ca^{2+}]$ يساوى التركيز الكلى لـ CaC_2O_4 لذا يكون فى المحلول المعنى :

$$[CaC_2O_4] = 10^{-7} \times 128 \approx 1.3 \times 10^{-5} = 0.000013 \text{ g/l}$$

(وهنا يرمز الرقم ١٢٨ إلى الوزن الجزيئى الجرامى لـ CaC_2O_4 بعد تقريبه) .

يتضح من هنا أن كمية الراسب التى يمكن أن تضيع أثناء الغسل لن تؤثر على دقة التحليل ولاسيما أن الحجم المستهلك من سائل الغسل لا يساوى ١ لتر وإنما أقل من ذلك بكثير.

ينتهى الغسل عندما يثبت عدم وجود أيونات الكلور فى الراشح بعد الغسل. وللتأكد من ذلك يؤخذ فى أنبوب اختبار ٣ ـ ٤ ملل من الراشح ويضاف إليه ٠,٥ ملل من محلول HNO_3 ذى التركيز ١ جزيئى و ٢ ـ ٣ نقاط من محلول $AgNO_3$ ذى التركيز ٠,١ ع. فاذا لم يترسب $AgCl$ دل ذلك على عدم وجود أيونات الكلور. أما الهدف من إضافة حمض النيتريك هنا فهو منع ترسب أكسالات الفضة التى تتكون من جراء تفاعل الأيونات Ag^+ مع الأيونات $C_2O_4^{2-}$:

$$2Ag^+ + C_2O_4^{2-} \longrightarrow Ag_2C_2O_4$$

وأخيراً يغسل الراسب مرتين إلى ثلاث مرات بالماء النقى.

التـرميد والتحميص : يتم ترميد ورقة الترشيح ثم تحميص الراسب كما هو الحال فى العمليات السابقة. وعند القيام بعملية الوزن يجب ألا يغيب عن البال أن الراسب CaO يمتص بشراهة الرطوبة و CO_2 من الهواء :

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

$$CaO + CO_2 \longrightarrow CaCO_3$$

ولهذا، فإن كتلة البوتقة مع الراسب ستزداد أثناء الوزن. ففى مثل هذه الحالات توضع البوتقة قبل الوزن فى زجاجة وزن مغلقة وذات كتلة معلومة.

وتحسب نسبة الكالسيوم انطلاقا من أن كل مول من CaO يحوى مولا واحدا من Ca. وأخيراً يمكن الاستعانة بالمقدار $F_{Ca/CaO}$ لإجراء الحساب بسرعة..

بند ٢٧ ـ تقدير المغنسيوم فى أملاحه

يجرى تقدير المغنسيوم بوجه عام على غرار طريقة تقدير الكالسيوم الآنفة الذكر مع فارق واحد هو أن الأيونات المرسبة فى هذه الحالة هى الأيونات PO_4^{3-}.

يرسب المغنسيوم بواسطة فوسفات الصوديوم الثنائية الاستبدال على هيئة $MgNH_4PO_4$ وفى وجود NH_4OH :

$$MgSO_4 + Na_2HPO_4 + NH_4OH \longrightarrow \downarrow MgNH_4PO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

وفى حال التقيد بشروط الترسيب المقترحة تقيداً تاماً يتكون الراسب $MgNH_4PO_4$ على هيئة بلورات كبيرة نسبياً لا تذوب عمليا فى الماء فى وجود فائض ما من الأيونات PO_4^{3-}. ويتفكك الراسب أثناء تحميصه متحولاً إلى بيروفوسفات المغنسيوم التى توزن فى نهاية الأمر :

$$2MgNH_4PO_4 \longrightarrow Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 \uparrow + H_2O \uparrow$$

طريقة العمل : تجرى جميع الحسابات التمهيدية على غرار الطريقة المتبعة فى العمل السابق . ويبلغ وزن الراسب حوالى ٠,١ جم . ويستعمل هنا محلول من النشادر تركيزه ٢,٥٪ . أما المرسب فيؤخذ بكمية زائدة . ولا بد أثناء الحساب من الأخذ بعين الاعتبار أن صيغة فوسفات الصوديوم البلورية الأصلية هى $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ أى أن الجزىء منها يحوى ١٢ جزيئا من ماء التبلور .

ويفضل أن تؤخذ لعملية التحليل من بين أملاح المغنسيوم إما كبريتات المغنسيوم $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ، التى تذوب جيدا فى الماء ، أو كربونات المغنسيوم $MgCO_3$ ، التى تذوب فى الأحماض . أما الادوات اللازمة هنا فهى نفسها المستخدمة فى تقدير الكالسيوم . توضع الوزنة فى كأس وتذاب فى الماء أو فى حمض الهيدروكلوريك . ويخفف المحلول الناتج بالماء حتى الحجم ١٥٠ ـ ٢٠٠ ملل ثم يسخن حتى الاقتراب من الغليان .

تهيئة المحلول لعملية الترسيب :

١ ـ تضاف إلى المحلول المراد تحليله ٢ ـ ٣ نقاط من دليل الميثيل الأحمر وذلك لمراقبة تفاعل وسط المحلول .

٢ ـ يضاف بحذر ، نقطة فنقطة ، محلول HCl ذو التركيز ٢ ع حتى ظهور لون وردى واضح . وعندما تذاب الوزنة فى الحمض ، وبالتالى يكون المحلول حمضيا ، فلا داعى عندئذ لإضافة HCl .

٣ ـ تضاف الكمية المحسوبة من محلول تركيزه ٩٪ من فوسفات الصوديوم $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ المعاد تبلورها حديثا .

٤ ـ يضاف ٥ ملل من محلول NH_4Cl ذى التركيز ٢ ع . والهدف من ذلك هو منع قسم من أيونات المغنسيوم من الترسب على شكل $Mg(OH)_2$ وذلك أثناء إضافة NH_3 فيما بعد :

$$MgCl_2 + 2NH_4OH \rightleftharpoons Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl$$

الترسيب : بعد أن يهيأ المحلول لعملية الترسيب يضاف إليه من الماصة ، نقطة فنقطة ، محلول NH_3 ذو التركيز ٢٪ حتى يتحول لون المحلول الوردى إلى أصفر . وأثناء الإضافة يحرك المحلول باستمرار بساق زجاجية مع مراعاة عدم لمسها لجدران الكأس (وإلا كان من الصعب جدا فصل الراسب عن هذه الجدران) .

وبعد تغير لون المحلول يضاف إليه ببطء شديد ، نقطة فنقطة ، محلول NH_3 حتى اللحظة التى يتوقف عندها ظهور الراسب . وبعد ذلك يغطى الكأس بزجاجة ساعة ويوضع على حمام مائى لمدة ساعتين .

وقبل انتهاء الجلسة العملية بنصف ساعة يرفع الكأس الحاوى على الراسب من على الحمام المائى ويترك ليبرد ثم تضاف إلى المحلول البارد كمية من محلول النشادر ذى التركيز ١٠٪ تبلغ حوالى ٥ ملل لكل ١٠٠ ملل من المحلول . وبعدها يترك المحلول للجلسة القادمة . فى مثل هذه الظروف يتكون راسب من بلورات كبيرة تترشح جيدا وتغسل بسرعة .

وعندما يتكون راسب لا بلورى فإنه يجب إذابته فى حمض الهيدروكلوريك الأكثر تركيزاً على أن يضاف هذا الحمض نقطة فنقطة مع التحريك المستمر بواسطة ساق زجاجية . ويفضل قبل إضافة هذا الحمض أن يسكب القسم الأكبر من المحلول الكائن فوق الراسب فى كأس آخر وذلك كى لا يتسبب هذا المحلول فى خفض تركيز الحمض المضاف لإذابة الراسب . وعندما يذوب الراسب يعاد إليه بحذر المحلول المسكوب فى الكأس الآخر . فاذا أصبح لونه وردياً ، أضيف إليه ، نقطة فنقطة ، محلول النشادر حتى يصبح الوسط قلويا . وبذلك تنتهى عملية الترسيب .

الإبانة والترشيح والغسل : دعونا نختار محلولاً لغسل الراسب $MgNH_4PO_4$. فالماء لا يصلح لهذا الغرض نظراً لأن الراسب يتحلمأ :

$$MgNH_4PO_4 \rightleftharpoons NH_4^+ + \underbrace{Mg^{2+} + PO_4^{3-}}$$

$$\begin{array}{ccccc} & & + & & + \\ H_2O & \rightleftharpoons & OH^- & + & H^+ \\ & & \downarrow & & \downarrow \\ & & NH_4OH & & MgHPO_4 \end{array}$$

إن فوسفات المغنسيوم الثنائية الاستبدال $MgHPO_4$ المتكونة أثناء الحلمأة تذوب بشكل واضح فى الماء . وكما نرى من معادلة الحلمأة ، فإنه لإزاحة توازن التفاعل نحو اليسار يجب أخذ محلول NH_3 كسائل غسل .

ولا يجوز البدء بعمليتى الإبانة والترشيح إلا عندما يتوفر متسع من الوقت لا يقل عن ٢ ـ ٣ ساعات .

وعند الإبانة يصب المحلول على ورقة ترشيح «شريط أبيض» قطرها ٧٠ ملم . وللتأكد من تمام الترسيب يصب فى الكأس الحاوى على الراشح ٣ ملل من محلول $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ ذى التركيز ٩٪ ولا يسكب الراشح خلال الإبانة الأولى والثانية . فاذا ظهر عكر فى الراشح (لا يظهر أحيانا إلا بعد ساعة أو ساعة ونصف) وجب غلى الراشح وترشيحه من جديد على ورقة الترشيح نفسها . وأفضل وسيلة هنا هى أن يعاد الراشح كله إلى الكأس الحاوى على الراسب حيث يسخن ثم يترك حتى اليوم التالى . تغسل ورقة الترشيح ويحتفظ بها دون سحبها من القمع . أما ماء الغسل فيجمع فى الكأس الحاوى على الراسب .

يغسل الراسب بعد نقله إلى ورقة الترشيح بمحلول مخفف من NH_3 ويستمر الغسل حتى يعطى الكشف عن الأيونات Cl^- بواسطة محلول $AgNO_3$ نتيجة سلبية . ويراعى أثناء هذا الغسل أن تستهلك أقل كمية ممكنة من الماء وألا تصب دفعة جديدة من الماء على ورقة الترشيح قبل أن تكون الدفعة السابقة قد ترشحت تماما . هذا ويجرى التفاعل مع $AgNO_3$ بإضافة ١ ملل من محلول HNO_3 ذى التركيز ٢ ع (لماذا؟) .

الترميد والحرق والتحميص : تلتصق أثناء التسخين على الراسب الناتج جسيمات الفحم التى تتكون من جراء الاحتراق غير الكامل لورقة الترشيح . ولهذا يصبح لون الراسب بعد التحميص أسود أو رمادياً ونحصل على نتائج أعلى مما هى عليه فى الواقع . كما أن المحاولات الهادفة إلى حرق الكربون حرقاً كلياً بمعالجة الراسب بحمض النيتريك تتسبب عادة فى ضياع قسم من هذا الراسب . ولهذا تخرج ورقة الترشيح المجففة والحاوية على الراسب من القمع وتقلب رأساً على عقب فوق ورقة سوداء مصقولة ثم يضغط بلطف على الورقة بالأصابع فينفصل الراسب منها ويتساقط على الورقة السوداء . ويراعى أثناء ذلك عدم لمس الراسب بالأصابع ومنع تناثره على الطاولة ، وإلا فشل التحليل كلياً . وأخيراً يغطى الراسب المتساقط على الورقة بكأس جاف ونظيف .

تلف ورقة الترشيح مع ما تبقى عليها من الراسب على زجاجة نظيفة وتوضع فى بوتقة تحميص حيث تبلل بمحلول من NH_4NO_3 تركيزه ٣٠٪ بشرط أن تتشرب ورقة الترشيح كلها بالمحلول دون أن يبقى منه أى أثر فى قعر البوتقة . تجفف ورقة الترشيح فى البوتقة وتسخن ببطء حتى السواد . ومن ثم توضع البوتقة فى فرن كهربائى . وهنا تؤكسد نترات الأمونيوم جسيمات الكربون أثناء التسخين حتى درجة أعلى من الدرجة ٢٤٠°م . ولهذا يصبح رماد ورقة الترشيح بعد معالجته بصورة جيدة أبيض تماماً . ولن تؤدى عادة معالجته مرة ثانية بنترات الأمونيوم إلا إلى ضياع قسم منه .

يجرى التفحيم الأولى لورقة الترشيح على مصباح غازى عند درجة أخفض من الدرجة ٢٤٠°م . وبعدها توضع البوتقة مع ورقة الترشيح المتفحمة فى مكان ساخن فى الفرن .

يستمر تحميص رماد ورقة الترشيح ٢٠ ــ ٣٠ دقيقة . وبعد ذلك تترك البوتقة لتبرد وتوضع على ورقة مصقولة ثم ينقل الراسب بحذر إلى البوتقة حيث يتجمع مع ورقة الترشيح المرمدة . أما الرماد الأبيض المتبقى على الورقة المصقولة ، فيجرف بريشة أو فرشاة ناعمة إلى البوتقة .

توضع البوتقة الحاوية على الراسب فى البداية فى أبرد مكان من الفرن . وتترك هناك مدة تتراوح بين نصف ساعة وساعة ثم تنقل الى أسخن مكان فيه . ومن

الممكن وضع الراسب فى فرن بارد ثم رفع درجة حرارة الفرن ببطء وذلك بواسطة مقاوم متغير (rheostat) . هذا ويتطلب تحميص الراسب تحميصاً نهائياً درجة حرارة أعلى من ١١٠٠° م .

وإذا حصلنا بعد التحميص ، وبالرغم من اتخاذ جميع الاحتياطات اللازمة ، على راسب من بيروفوسفات المغنسيوم الأسود اللون ، فان هذا الراسب يبلل بمحلول من نترات الأمونيوم تركيزه ٣٠٪ ثم يجفف ببطء عند درجة حرارة غير مرتفعة . وبعدئذ يحمص من جديد فى فرن كهربائى حتى تثبت كتلته .

يتم حساب نتائج التحليل بالطريقة العادية مع الأخذ بعين الاعتبار أن كل مول واحد من $Mg_2P_2O_7$ يحوى ٢ مول من Mg .

لاستيعاب مواد الباب الأول بشكل جيد يجب حل القسم الأكبر من المسائل الموجودة فى الباب الثانى من الكتاب المقترح*.

---

* أ . ياروسلافتسيف « مجموعة مسائل وتمارين فى الكيمياء التحليلية » .

الباب الثانى

معلومات أساسية حول التحليل الحجمى

بند ١ ـ مبدأ التحليل الحجمى ومقارنته بالتحليل الوزنى

التحليل الحجمى طريقة فى التحليل الكمى يتم بموجبها قياس الكتلة عن طريق قياس الحجم .

ويتلخص مبدأ التحليل الحجمى فيما يلى : يضاف تدريجياً إلى المحلول المحضر من وزنة المادة المراد تحليلها (أو إلى حجم معين من هذا المحلول) محلول ذو تركيز معلوم بدقة وتستمر الاضافة إلى أن تنتهى المواد المعنية من التفاعل فيما بينها . عندئذ تحسب ، استناداً إلى القياس الدقيق لحجم الكاشف ، كمية العنصر المراد تقديره فى عينة المادة المحللة .

وتسمى لحظة انتهاء التفاعل ، حيث تكون المواد المعنية قد تفاعلت كلياً فيما بينها ، بنقطة التكافؤ . ففى هذه اللحظة تكون كميات المواد المتفاعلة متكافئة تماماً فيما بينها .

شروط استخدام التفاعلات الكيميائية فى التحليل الحجمى : كما هو الحال فى الطريقة الوزنية ، فإنه لا يمكن استخدام أى تفاعل كيميائى كان فى التقدير الحجمى . فالتفاعلات المستخدمة فى الطريقة الحجمية يجب أن تلبى المتطلبات التالية :

١ ـ يجب أن يكون التفاعل لا عكوساً عملياً . وهذا الشرط أكثر أهمية فى الطريقة الحجمية منه فى الطريقة الوزنية نظراً لأن إزاحة توازن التفاعل عن طريق إضافة كمية زائدة من الكاشف أمر غير ممكن هنا .

٢ ـ يجب أن تكون لحظة انتهاء التفاعل (نقطة التكافؤ) واضحة بشكل جيد . ففى نقطة التكافؤ (لحظة انتهاء التفاعل) إما أن يتغير لون المواد المشتركة فى التفاعل أو يتغير لون المواد الغريبة ـ أى الدلائل ـ التى تضاف مسبقا بكميات صغيرة جدا إلى المحلول المدروس .

٣ ـ يجب أن يتم التفاعل بسرعة ، أى خلال لحظات عمليا .

٤ ـ يجب ألا يؤثر تغير الظروف الخارجية التى يجرى عندها التفاعل على سير هذا الأخير وعلى خواص المنتجات النهائية .

هذا ولإجراء التقدير بالطريقة الحجمية يجب توافر المواد التالية :

١ ـ محلول المعايرة (أو المحلول القياسى) وهو محلول ذو تركيز معلوم بدقة من مادة تتفاعل مع المادة المراد تقديرها .

وتسمى المادة التى يحضر منها محلول المعايرة بمادة المعايرة .

٢ ـ أدوات القياس التى يستعان بها لتعيين حجوم المواد المتفاعلة تعييناً دقيقاً . وهى السحاحة (burette) والماصة (أو الممص pipette) .

والسحاحة أنبوب زجاجى مدرج بتدريجات من المليلتر وأعشار المليلتر. وهو مزود فى طرفه السفلى بصنبور أو بأية وسيلة إغلاق أخرى .

والماصة عادة هى أنبوب زجاجى ضيق ذو انتفاخ فى وسطه وتوجد فى طرفه العلوى علامة دائرية . أما الطرف السفلى منه فينتهى بفتحة ضيقة مسحوبة .

وعند إجراء التقدير تملأ السحاحة بمحلول واحد هو محلول المعايرة عادة ويوضع تحتها دورق يحتوى على المحلول المراد تقديره . ينقط السائل من السحاحة فى الدورق نقطة فنقطة إلى أن تسبب النقطة الفائضة الأولى حدوث تغير مميز فى المحلول الموجود فى الدورق . عندئذ يقرأ على السحاحة حجم المحلول المستهلك ويجرى الحساب اللازم .

وتسمى عملية إضافة محلول إلى آخر بغية تعيين تركيز أحدهما بعملية المعايرة (titration) .

وتستعمل الدوارق الحجمية (volumetric flasks) لتحضير محاليل ذات تركيز دقيق . وهى تتميز عن الدوارق العادية ذات القاعدة المسطحة بأنها ذات عنق طويل ضيق عليه علامة دائرية .

المقارنة بين طريقة التحليل الحجمية والطريقة الوزنية : تتلخص الاختلافات الأساسية لطريقة التحليل الكمى الحجمية عن الطريقة الوزنية فيما يلى :

١ ـ يستعاض عن قياس الكتلة أثناء العملية بقياس الحجم . أما الوزن على الموازين التحليلية ، فيخصص فقط لأخذ وزنة من المادة المراد تحليلها ولتحضير المحاليل اللازمة .

٢ ـ تجرى القياسات الكمية الدقيقة على المواد الأصلية وليس على منتجات التفاعل الكيميائى الذى تعتمد عليه عملية التقدير ، كما هو الحال فى التحليل الوزنى .

٣ ـ لا تضاف كمية زائدة من محلول إلى آخر ، وإنما تضاف كمية مكافئة له تماماً .

ومع ذلك ، فإنه بالرغم من الاختلافات الظاهرية الكبيرة فى الأجهزة المستخدمة ووسائل العمل وغيرها ، لا يجوز وضع التحليل الحجمى على نقيض مع التحليل الوزنى ، نظراً لأن المبدأ الأساسى لهاتين الطريقتين واحد : فسواء كانت طريقة التحليل الكمى حجمية أم وزنية فإنها تعتمد على النسب القياسية الممثلة فى قانون المكافئات . وينص هذا القانون على أن المواد تتفاعل فيما بينها بكميات تتناسب مع مكافئاتها الكيميائية .

مزايا الطريقة الحجمية : تتلخص المزية الرئيسية للطريقة الحجمية فى سرعة تنفيذ العملية ، نظراً لأن قياس الحجم يستغرق وقتاً أقل بكثير منه عند قياس الكتلة . والتحليل الحجمى يخلو من العمليات الطويلة كالتجفيف والتحميص والحصول على كتلة ثابتة للرواسب .

فمثلاً ، يستغرق تقدير تركيز حمض الكبريتيك بالطريقة الوزنية حوالى ١٠ ساعات بغض النظر عن الزمن اللازم لاستقرار وتهضيم الراسب ، فى حين أن هذا

الأمر يتم بالطريقة الحجمية خلال ١٥ ــ ٢٠ دقيقة . ولهذا تجرى غالبية التحاليل فى المخابر الكيميائية بالطريقة الحجمية .

وعلاوة على ذلك ، يمكن أن تستخدم فى الطريقة الحجمية تفاعلات من أنواع مختلفة جدا كتفاعلات الأكسدة والاختزال وتفاعلات التعادل وتفاعلات تشكل المعقدات ، وذلك خلافا للطريقة الوزنية التى يقتصر مجال تطبيقها فى أغلب الحالات على عدد غير كبير نسبيا من التفاعلات التى ينجم عنها ظهور راسب ما . ومع ذلك فإن الطريقة الحجمية ، كالطريقة الوزنية ، تسمح باستخدام عدد من التفاعلات التحليلية التى يرافقها تشكل الرواسب .

أما دقة الطريقة الحجمية ، فبالرغم من أنها أقل من دقة الطريقة الوزنية إلا أنها تكفى تماماً للأغراض التكنيكية والعلمية على حد سواء .

تصنيف طرائق التحليل الحجمية : يقسم التحليل الحجمى تبعاً لنوع التفاعلات الكيميائية المستعملة إلى ثلاث طرائق أساسية :

١ ــ طريقة الأكسدة والاختزال(oxidimetry) وتعتمد على تفاعلات الأكسدة والاختزال ؛

٢ ــ طريقة التعادل (neutralization) وتستخدم فيها تفاعلات التعادل ؛

٣ ــ طريقة الترسيب وتشكل المعقدات (precipitation and complex formation method) وتعتمد على التفاعلات التى يرافقها ظهور رواسب أو تشكل مركبات معقدة .

بند ٢ ــ الحسابات فى التحليل الحجمى .

تجرى جميع الحسابات فى التحليل الحجمى بالاعتماد على قانون المكافئات . فوقا للمعطيات الحاصلة من جراء المعايرة يمكن حساب : (١) كمية المادة المراد تقديرها و (٢) تركيز هذه المادة فى المحلول .

حساب كمية المادة المدروسة فى المحلول المعاير : تعين أيونات الكلور بالطريقة الحجمية بواسطة التفاعل الكيميائى نفسه المستخدم فى الطريقة الوزنية :

$$NaCl + AgNO_3 \longrightarrow \downarrow AgCl + NaNO_3$$

ومن الممكن تعيين كمية الكلور المشتركة فى التفاعل من كمية الكاشف $AgNO_3$ المستهلك حيث إن كل مكافئ من $AgNO_3$ ($E_{(AgNO_3)}$) يتفاعل مع مكافئ واحد من الكلور (E_{Cl}) أما الكمية المستهلكة من $AgNO_3$ (a بالجرامات) فقد تفاعلت مع كمية من الكلور (x بالجرامات) :

$AgNO_3$	Cl
170 g	35.5 g
a g	x g

مثال ١ : استهلك لترسيب الكلور ١٠ ملل من محلول $AgNO_3$ تركيزه ١ ع . احسب عدد الجرامات من الكلور الموجودة فى المحلول المعاير.

من الواضح أن الـ ١٧٠ جراما من $AgNO_3$ الموجودة فى ١٠٠٠ ملل من محلول تركيزه ١ ع ترسب مكافئا جراميا واحدا أى ٣٥,٥ جرام من الكلور. أما الـ ١٠ ملل من محلول $AgNO_3$ ذى التركيز ١ ع ، فترسب العدد المطلوب من جرامات الكلور :

محلول ١ ع من $AgNO_3$	Cl
1000 ml	35.5 g
10 ml	x g

$$x = \frac{10 \times 35.5}{1000} = 0.355 \text{ g}$$

حساب تركيز المحلول المعاير : تجرى الحسابات عند تعيين التراكيز بالطريقة الحجمية بالاعتماد على القاعدة التالية :

يتناسب حجما محلولين لمادتين مختلفتين تتفاعلان كليا فيما بينهما تناسبا عكسيا مع عياريتي (normality) هذين المحلولين .

ومنه :

$$\frac{V_1}{V_2}=\frac{N_2}{N_1} \quad \text{أو} \quad V_1N_1 = V_2N_2$$

حيث N_1 ــ عيارية المحلول الأول ،

N_2 ــ عيارية المحلول الثانى ،

V_1 ــ حجم المحلول الأول ،

V_2 ــ حجم المحلول الثانى .

إذن ، فعندما يكون حجما محلولين يتفاعلان كليا فيما بينهما متساويين تكون عيارية هذين المحلولين واحدة أيضا .

ولإيجاد مقدار من هذه المقادير الأربعة لا بد من معرفة المقادير الثلاثة الأخرى .

مثال ٢ : يراد تعيين عيارية محلول من NaOH نرمز لها بـ N_1 . فلحساب هذه العيارية لا بد من معرفة الحجمين V_1 و V_2 والتركيز N_2 . لنأخذ حجما معينا ، وليكن ٢٠ ملل (V_1) مثلا ، من المحلول المدروس ونضعه فى دورق مخروطى الشكل . نملأ السحاحة بمحلول من H_2SO_4 ذى تركيز معلوم بدقة وليكن مثلا ٠,١ ع (N_2) . ثم ننقط منه على المحلول المدروس إلى أن يتغير لون الدليل المضاف إلى المحلول . وبعد ذلك يقرأ على السحاحة الحجم المستهلك من محلول الحمض (V_2) ويجرى الحساب البسيط حسب العلاقة السابقة .

ولنفرض أن هذا الحجم يساوى ٢٠ ملل . فى هذه الحالة يتضح بناء على القانون المذكور أعلاه أن $N_{NaOH} = N_{H_2SO_4}$.

لنفرض أن حجم H_2SO_4 فى حالة أخرى يساوى ٤٠ ملل . عندئذ نعوض فى العلاقة $\frac{N_2}{N_1} = \frac{V_1}{V_2}$ عن المقادير المعلومة ، فنحصل على ما يلى :

$$\frac{20}{40} = \frac{0.1}{N_1} \qquad N_1 = \frac{40 \times 0.1}{20} = 0.2 \text{ n}$$

وأخيراً ، لنفرض فى حالة ثالثة أنه استهلك فى عملية المعايرة ١٠ ملل من محلول H_2SO_4 تركيزه ٠,١ ع . فهنا يكون حجم (٢٠ ملل) محلول المادة القلوية ذى التركيز المجهول أكبر بمرتين من الحجم المستهلك من محلول الحمض ذى التركيز ٠,١ ع . إذن ، فعيارية NaOH أقل بمرتين من عيارية H_2SO_4 :

$$\frac{20}{10} = \frac{0.1}{N_1} \qquad N_1 = \frac{10 \times 0.1}{20} = 0.05 \text{ n}$$

بند ٣ ـ قياس الحجوم

يقوم التحليل الحجمى على القياس الدقيق لحجوم محاليل المواد المتفاعلة فيما بينها .

وفى النظام الدولى للوحدات (SI) يؤخذ المتر المكعب (m^3) كوحدة للحجوم .

ولكن الأجسام السائلة والمتفتتة ليس لها (فى ظروف الجاذبية الأرضية) شكل ما خاص بها ذو أبعاد فراغية معينة ، وإنما تأخذ شكل الوعاء الذى توجد فيه . ولهذا تستعمل فى قياس حجوم السوائل أوعية ذات سعة معينة تسمى بالأوعية الحجمية .

ويقوم استحداث وحدة السعة ، خلافاً لوحدة الحجم (والوحدتان هما مقداران مشتقان) على اعتماد وحدة أساسية هى وحدة الكتلة ـ الكيلو جرام ـ وليست وحدة الطول ـ المتر ـ وهذا ، بدوره ، أمر هام نظراً لأن الكتلة يمكن قياسها بدقة أكبر بكثير منها عند قياس الطول .

لا تتوفر فى النظام SI وحدة للسعة . أما وحدة السعة فى النظام المترى والتحليل الحجمى ، فهى اللتر . ويعرف اللتر بأنه الحجم الذى تشغله كتلة من الماء النقى تبلغ ١ كيلو جرام عند درجة الحرارة التى تكون كثافة الماء فيها أعظمية (٣,٩٨°م ≈ ٤°م) وتحت الضغط الجوى العادى . وبعبارة أخرى ، فاللتر هو حجم كيلو جرام واحد من الماء يوزن على الميزان ذى العاتق فى الفراغ وعند الدرجة + ٣,٩٨°م . والمليلتر هو جزء من ألف من اللتر . هذا ويستخدم الزئبق

الذى تساوى كثافته النسبية ١٣,٥٩٦٨ فى استحداث وقياس السعات الصغيرة جدا .

وعمليا ، يمكن اعتبار اللتر الواحد مساويا ديسمترا مكعبا واحدا .

وبما أن تعيين سعة الأوعية الحجمية فى المخابر لا يتم فى الفراغ وعند الدرجة +٣,٩٨°م وإنما يتم فى ظروف المخبر العادية لذا فانه لتعيين سعة وعاء حجمى توافق ١ لتر لا يوزن ١ كجم من الماء وإنما توزن عادة كمية أقل من ذلك بكثير .

وعند تعيين سعة الأوعية عن طريق وزن الماء فيها تدخل التصحيحات الثلاثة التالية :

التصحيح الأول ويتعلق بالمعامل الحرارى لتمدد الماء ؛

التصحيح الثانى ويتعلق بالمعامل الحرارى لتمدد الزجاج ؛

التصحيح الثالث ويتعلق بالوزن فى الهواء .

التصحيح المتعلق بالمعامل الحرارى لتمدد الماء : كما هو معلوم من الفيزياء ، فإن جميع الأجسام تتمدد أثناء التسخين ، وبالتالى ، فإن حجم كمية واحدة من السائل يختلف من درجة إلى أخرى . ولهذا تحتل كتلة من الماء تساوى ١ كجم حجما قدره ١ لتر عند الدرجة + ٣,٩٨° م فقط .

بيد أن درجة حرارة هواء المخبر ليست + ٣,٩٨° بل هى عادة حوالى ٢٠° م . لنفرض أننا وضعنا فى دورق ذى عنق ضيق وعند الدرجة + ٣,٩٨° م كتلة من الماء تساوى ١ كجم (١٠٠٠ جرام) تماما ثم أشرنا بعلامة إلى مستوى الماء فى الدورق . فبناء على التعريف المذكور أعلاه تكون سعة الدورق المملوء حتى هذه العلامة مساوية ١ لتر تمامًا . لننقل الآن هذا الدورق إلى المخبر حيث درجة حرارة الهواء تساوى + ٢٠°م . فالماء يسخن عندئذ ثم يتمدد ويرتفع إلى مستوى ما نرمز إليه بعلامة ثانية . ومن الواضح أن سعة الدورق المملوء حتى هذه العلامة لا تساوى ١ لتر بل هى أكبر من ذلك بمقدار يعادل الحجم المحصور بين العلامتين الأولى والثانية .

ينتج من ذلك ، أنه لتعيين سعة لتر واحد فى وعاء حجمى عند درجة حرارة غير الدرجة + ٣,٩٨°م يجب أن نأخذ دوما كتلة من الماء أقل من ١٠٠٠ جرام بعدد من الجرامات يساوى $1000 - 1000\rho$ (حيث ρ كثافة الماء عند درجة الحرارة المعنية) .

التصحيح المتعلق بتمدد الزجاج : لن نحصل ، بالرغم من إجراء تصحيح يتعلق بدرجة حرارة الماء ، على حجم يساوى بالدقة ١ لتر نظرًا لأنه عند تغير درجة الحرارة لا يتمدد الماء فحسب ، بل يتمدد الزجاج أيضًا . وبالتالى يزداد حجم الدورق . وهذا الأزدياد فى الحجم يساوى :

$$V\ (t_2 - t_1) \times 0.000026$$

حيث V ـ حجم الدورق ،

($t_2 - t_1$) ـ الفرق بين درجتى الحرارة ،

0.000026 ـ معامل التمدد الحجمى للزجاج .

التصحيح المتعلق بالوزن فى الهواء : إن الحصول على حجم يساوى ١ لتر عن طريق وزن الماء يتطلب فى النهاية إدخال تصحيح ثالث يتعلق بالوزن فى الهواء .

ينص قانون أرخميدس على أن الجسم المغمور فى وسط ما يفقد من وزنه ما يعادل وزن حجم الوسط المزاح من قبل هذا الجسم . ولهذا ، فإن كتلة الجسم المعينة عن طريق الوزن فى الهواء تكون أقل من الكتلة الحقيقية . وهكذا يتضح أن كتلة لتر واحد من الماء أقل من كتلته الحقيقية (١ كجم) بمقدار ١,٢١ جم * .

تحتل السنجات المصنوعة من النحاس الأصفر والتى توازن لترا واحدا من الماء حجمًا أقل بتسع مرات من هذا الحجم . ولهذا تكون كتلتها المعينة بالوزن فى الهواء أقل من الكتلة الحقيقية بـ ١,٢١ : ٩ ≈ ٠,١٣ جم فقط .

إذن يرتكب خطأ كبير جدًا فى تعيين الكتلة لدى وزن كيلو جرام واحد من الماء بالسنجات النحاسية فى الظروف العادية . ويعادل هذا الخطأ : ١,٢١ – ٠,١٣ = ١,٠٨ جم .

تسمى عملية الوزن التى تأخذ بعين الاعتبار تأثير الهواء بالوزن المطلق . وهى تطبق فى جميع القياسات الدقيقة للكتلة .

ومن الواضح أن التصحيح المتعلق بتأثير الهواء يقل كلما صغر حجم الأجسام الموزونة وقل الفرق بين كثافة كل من الجسم الموزون والسنجات . ولهذا يهمل هذا التصحيح فى التحليل الوزنى حيث يتطلب الأمر وزن أجسام ذات حجم صغير جدًا .

التصحيح الإجمالى لدى تعيين الحجوم بطريقة الوزن : إن أهم تصحيحين بين التصحيحات الثلاثة الآنفة الذكر هما التصحيح الأول والثالث . لنحسب تقريبيًا مجموع قيمتى هذين التصحيحين لدى تعيين حجم قدره ١ لتر عند الدرجة ٢٠ °م ، على أن نهمل التصحيح الخاص بتمدد زجاج الوعاء لكونه ضئيلاً جدًا .

تعادل كتلة ١ لتر من الماء عند الدرجة ٣,٩٨°م ١٠٠٠ جرام ، وهى تساوى ٩٩٨,٢٣ جرام عند الدرجة ٢٠°م . إذن ، فعند الدرجة ٢٠°م تكون الكمية اللازم وزنها من الماء ليست ١٠٠٠ جرام وإنما أقل من ذلك بـ ١٠٠٠ – ٩٩٨,٢٣ = ١,٧٧ جرام . وعلاوة على التصحيح المتعلق بدرجة الحرارة ، يجب أن نطرح من القيمة ١٠٠٠ جرام التصحيح المحسوب أعلاه ، والمتعلق بالوزن فى الهواء بواسطة السنجات النحاسية (١,٠٨ جم) . عندئذ يصبح التصحيح الإجمالى مساويًا ١,٧٧ + ١,٠٨ = ٢,٨٥ جم . ولهذا ، فإن الوزن اللازم من الماء للحصول على حجم قدره ١ لتر عند الدرجة ٢٠°م هو ١٠٠٠ – ٢,٨٥ = ٩٩٧,١٥ جم وليس ١ كجم . وفى حال إجراء حساب أكثر دقة مع الأخذ بعين الاعتبار التصحيح المتعلق بتمدد الزجاج ، فإن هذه القيمة تصبح مساوية ٩٩٧,١٧ جم .

---

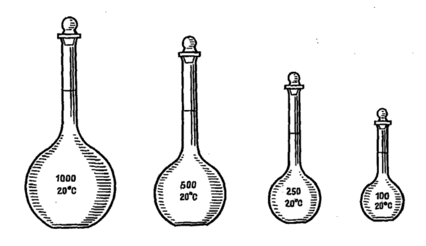
* يعادل وزن لتر واحد من الهواء المزاح بالماء ١١,٨٧ ميلى نيوتن . وهذا يوافق كتلة قدرها ١,٢١ جم .

الأخطاء المرتكبة أثناء قياس الحجوم : يجب أن نتذكر أثناء قياس الحجوم القاعدة العامة فى القياسات وهى أنه كلما صغرت القيمة المقاسة ازداد الخطأ النسبى مع الخطأ المطلق نفسه .

فمثلاً ، يعادل الخطأ المطلق البالغ ١ ملل لدى قياس حجم قدره ١٠٠٠ ملل حوالى ٠,١٪ وهو يبلغ ١٪ عند قياس حجم قدره ١٠٠ ملل ويصل هذا الخطأ إلى ١٠٪ عند قياس حجم قدره ١٠ ملل . ففى هذه الحالة الأخيرة يؤدى عدم الدقة فى قياس الحجم ولو بفارق نقطة واحدة (إذا فرضنا أن حجم النقطة يساوى ٠,٠٥ ملل) إلى خطأ قدره ٠,٥٪ . ومن هنا تنتج القاعدة العامة : لا يجوز قياس الحجوم الصغيرة بأوعية حجمية كبيرة .

بند ٤ ـ الأوعية الحجمية

الدوارق الحجمية : أوعية زجاجية (شكل ٤٩) كروية أو كمثرية الشكل ذات قعر مسطح . ولها عنق ضيق وطويل ، عليه علامة تشير إلى المستوى الذى ينبغى أن يصل إليه الماء كى يصبح حجمه مساويا الحجم المسجل على الدورق . وأكثر هذه الدوارق استعمالا هى الدوارق ذات الحجم ١٠٠٠ ملل و ٥٠٠ ملل و ٢٥٠ ملل و ٢٠٠ ملل و ١٠٠ ملل .

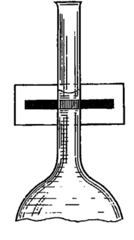


شكل ٤٩ . الدوارق الحجمية

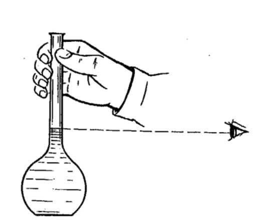
يرمز إلى الحجم بالمليلترات ، ويسمى عندئذ بالحجم المسجل أو الحجم الاسمى (الظاهرى) . ويسجل تحته الرقم « 20°C » الذى يدل على أن حجم الدورق المعنى يساوى تماماً الحجم المسجل عليه عند الدرجة ٢٠° م فقط .

طريقة الحصول على الحجم المطلوب من السائل فى الدورق : عند صب السائل فى الدوارق الحجمية لا بد من أن تراعى الشروط الثلاثة التالية :

١ ـ يمسك الدورق من عنقه فقط وفى قسمه الواقع فوق العلامة وذلك كى لا تتغير درجة حرارة المحلول والدورق نفسه أيضا .



شكل ٥١ . مشاهدة هلال السائل أمام شاشة ذات خط أسود عريض



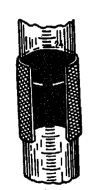
شكل ٥٠ . مراقبة الوضع الصحيح لهلال السائل

٢ ـ يصب المحلول فى الدورق حتى العلامة الموجودة على عنق الدورق وبشرط أن تلامس العلامة القسم السفلى من هلال (meniscus) سطح السائل .

٣ ـ للتأكد من صحة القياس يمسك الدورق بحيث تقع العلامة فى مستوى العين (شكل ٥٠) .

ولتطابق هلال السائل مع العلامة الكائنة على عنق الدورق الحجمى يستعان فى جميع الحالات بورقة بيضاء عليها خط أسود عرضه ٨ ملم (شكل ٥١) . وتثبت هذه الورقة على الجدار الخلفى للدورق بحيث ينخفض الخط الأسود عن العلامة

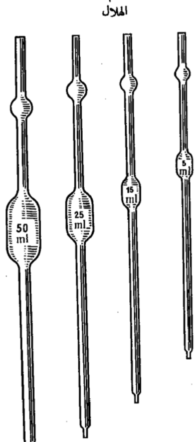
بمقدار ٥ ـ ٦ ملم . عندئذ يبدو الهلال أسود ويصبح أكثر وضوحا . ومن الممكن أيضا أن يلف عنق الدورق بقطعة قصيرة من أنبوب مطاطى مفتوحة من الأمام (شكل ٥٢) . فى هذه الحالة يظهر الهلال نيرا وواضحا أمام خلفية مظلمة .



شكل ٥٢ . قراءة التدريج على السحاحة بواسطة قطعة من المطاط (السائل شفاف) . تقرأ التدريجة الملامسة للقسم السفلى من الهلال

تستعمل الدوارق الحجمية فقط لقياس الحجوم وفى تحضير محاليل ذات تركيز دقيق ولا يسمح بحفظ المحاليل فيها فترة طويلة كما لا يجوز تسخينها أو إجراء أى تفاعل فيها نظراً لأن زجاج جدران الدورق يترشح عندئذ .

الماصات : تستخدم الماصات لأخذ حجوم صغيرة من المحاليل . وهى عبارة عن أنبوب زجاجى ضيق ينتهى بفتحة مسحوبة وله انتفاخ فى وسطه (شكل ٥٣) . ولقياس السائل المسكوب قياسا دقيقا تستخدم ماصات ذات علامة واحدة فقط . فإذا ملئت هذه الماصة حتى العلامة تماما ثم أفرغ منها السائل ، فان حجم السائل الناتج يساوى الحجم المبين على الماصة . وأكثر الماصات استخداما هى الماصات ذات الحجم ١٠ و ٢٠ و ٢٥ و ٥٠ ملل . ونادراً ما تستخدم ماصات أكبر أو أصغر حجما من ذلك . وهناك ماصات تحتوى على انتفاخ كروى فوق



شكل ٥٣ . الماصات

العلامة وهى مريحة جدا نظراً لأن هذا الانتفاخ يمنع وصول السائل إلى الفم أثناء ملء الماصة .

وعلاوة على الماصات المذكورة أعلاه تستعمل أحيانا ماصات حجمية اسطوانية الشكل وتكون مدرجة بالمليلترات وأعشار المليلترات . وهناك ماصات صغيرة سعتها ١ ــ ٢ ملل ومصنوعة من أنابيب زجاجية ضيقة . وهى مدرجة بأعشار المليلتر وأجزاء من مئة من المليلتر وتسمى بالماصات الميكروئية .

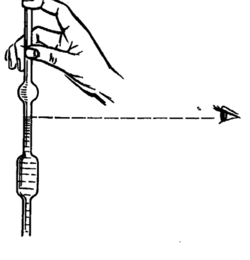
قواعد التعامل بالماصات : إن الحجوم المأخوذة بواسطة الماصات ليست كبيرة نسبيا . ولهذا فان الأخطاء المرتكبة عند قياس الحجوم بها قد تبلغ قيما كبيرة جدا تؤدى إلى الحصول على نتائج غير صحيحة .

وعند قياس الحجم بالماصات لابد من اتباع القواعد التالية :

١ ــ لا يجوز استعمال سوى ماصة نظيفة جدا .

٢ ــ عند شفط هواء الماصة بواسطة الفم يجب أن تبقى فتحة الماصة السفلى مغمورة بالسائل طيلة الوقت .

٣ ــ بعد ملء الماصة بالسائل إلى ما فوق العلامة تسحب بسرعة من الفم ويقفل طرفها العلوى بالسبابة (شكل ٥٤) .

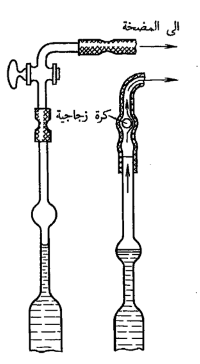


شكل ٥٤ . وضع الماصة فى اليد عند تثبيت هلال السائل

٤ ــ تمسك الماصة بحيث تقع العلامة فى محاذاة العين ويخفف ضغط الأصبع قليلا على فتحة الماصة بحيث ينقط السائل فى وعاء موجود تحت الماصة إلى أن يصل مستوى السائل إلى العلامة . وبعد ذلك يوقف سيل السائل بزيادة الضغط على فتحة الماصة بالأصبع .

٥ ـ يدخل الطرف السفلى للماصة فى الوعاء المراد تفريغ السائل فيه ويخفف ضغط الأصبع بحيث ينخفض ببطء مستوى السائل فى الماصة . ولا يجوز أبدا رفع الاصبع نهائيا عن الفتحة نظراً لأنه عندما ينساب السائل بسرعة فان قسما كبيراً منه يبقى عالقا على جدران الماصة . ولهذا يجب أن يفرغ السائل من الماصة خلال فترة لا تقل عن ٣٠ ثانية .

٦ ـ بعد أن ينسكب السائل كله يرفع الأصبع ويمس طرف الماصة بالسطح الداخلى لجدار الدورق ثم يبدأ بالعد مهلا : «واحد وعشرون ، اثنان وعشرون .. » حتى الثلاثين . وبعدها تسحب الماصة من الدورق . هذا ويتم تعيير (تدريج) الماصة على أساس انسياب السائل منها بحرية ، ولهذا لا يجوز أبداً أن تفرغ نهاية الماصة من قطرة السائل المتبقية عليها من جراء القوى الشعرية سواء بالنفخ أو التدفئة باليد أو أية وسيلة أخرى .



شكل ٥٥ . الأدوات المستخدمة لغلق الماصة

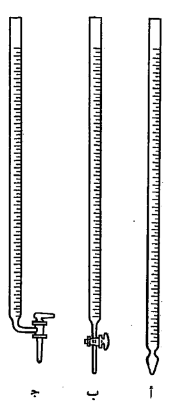
٧ ـ يجب فحص الماصة فحصاً دقيقاً . فاذا تبين عندئذ أنه قد بقيت على جدرانها الداخلية ولو قطرة واحدة من المحلول وجب إعادة العملية من جديد على أن تغسل الماصة سلفا بسائل الغسل . فعدم التقيد بذلك يجعل العمل التحليلى الحجمى كله أمراً لا فائدة منه نظراً لأن كل قطرة (٠,٠٤ ملل) تشكل ٠,٢٪ من حجم الماصة (وهو عادة ٢٠ملل) .

هذا وتشطف الماصة بالماء ثم تغطى فتحتها العلوية بلفافة من الورق وذلك قبل وضعها فى خزانة الأدوات الزجاجية .

تجهيز الماصة بوسائل إضافية (شكل ٥٥) : يعمد أحياناً لتسهيل ملء الماصة بالسائل وتفريغه منه إلى ربط فتحة الماصة العلوية عن طريق أنبوب مطاطى

بصنبور زجاجي خفيف ذى نهايتين السفلى منهما قصيرة والعليا منثنية بزاوية قائمة . ومن الممكن أن يستعاض عن الصنبور الزجاجي بقطعة من أنبوب مطاطى لين طولها حوالى ١٠ سم وتوجد فى داخلها كرة زجاجية قطرها أكبر بقليل من قطر الأنبوب . فبإبعاد المطاط عن الكرة بأصبعين (الإبهام والسبابة) يمكن استخدام هذه الوسيلة بمثابة الصنبور.

شفط السوائل الطيارة والسامة: لا حاجة بتاتاً لاستخدام وسائل إضافية أثناء التعامل بالمحاليل العادية . فبدونها يقوم المحلل الكيميائى الماهر بعمله بسرعة أكبر. إلا أن هذه الوسائل ضرورية جداً أثناء التعامل بالسوائل الكاوية والسامة (كمحلول النشادر والأحماض والقلويات المركزة والمحاليل التى ينطلق منها الكلور والبروم وغيرها) التى لا يجوز أبداً شفطها بالفم . فى هذه الحالة ينبغى تجهيز الماصة بإحدى الوسيلتين المذكورتين أعلاه .



شكل ٥٦ . السحاحات :
أ ـ سحاحة ذات نهاية على شكل حبة الزيتون ،
ب ـ سحاحة ذات صنبور مستقيم ، جـ ـ سحاحة ذات صنبور جانبى

يوصل الصنبور الزجاجي بالمضخة المائية ويتابع العمل على النحو التالى :

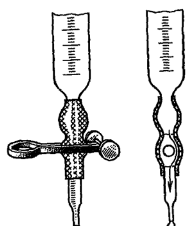
١ ـ بعد غلق الصنبور توصل الماصة بواسطة أنبوب مطاطى طويل بالمضخة التى يجرى فيها تيار ضعيف من الماء .

٢ ـ يغمر طرف الماصة فى السائل المراد شفطه ويفتح الصنبور الزجاجي ببطء إلى أن ينطبق القسم السفلى من هلال السائل على العلامة .

٣ ـ يقفل الصنبور وتفصل الماصة عن المضخة .

٤ ـ يفتح صنبور الماصة قليلاً فيبدأ السائل بالسقوط فى دورق المعايرة . هذا ويمكن استعمال إجاصة من المطاط بدلاً من المضخة المائية .

السحاحات : السحاحة أنبوب زجاجى طويل (شكل ٥٦) مدرج على طوله بالمليلترات وأجزاء المليلتر . ويزود طرفه السفلى بصنبور من الزجاج (الشكل ٥٦ ، ب و جـ) وأحياناً تكون نهاية السحاحة مسحوبة على شكل حبة الزيتون (الشكل ٥٦ ، أ) حيث يلبس عليها أنبوب من المطاط . ويمكن الضغط على المنطقة الفارغة من الأنبوب المطاطى بكماشة معدنية ذات نابض أو مسمار لولبى أو بكرة زجاجية توضع داخل الأنبوب (شكل ٥٧) . وأكثر السحاحات استعمالاً هى السحاحات ذات الحجم ٢٥ ملل أو ٥٠ ملل . وتدرج السحاحات ذات الحجم ١٠٠ ملل بتدريجات تعادل ٠,٢ ملل . أما السحاحات ذات الحجم الأقل من ١٠ ملل (السحاحات الميكروئية) فتقسم إلى تدريجات بأجزاء من مئة من المليلتر وتزود بوسيلة خاصة لملئها بالمحلول .



شكل ٥٧ . كماشات لغلق السحاحات

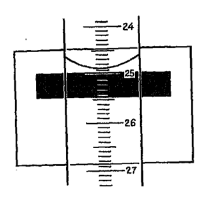
طريقة القراءة على السحاحة : يشار إلى التدريجات الموافقة لمختلف أجزاء المليلتر بخطوط مختلفة الطول . ولا ترقم سوى التدريجات الكبيرة الموافقة للمليلترات حيث تسجل غالباً الأرقام الزوجية فقط . وعند القراءة تقدر المسافة بين التدريجات الصغيرة بالعين المجردة . فى حالة المحاليل الشفافة يقرأ التدريج الملامس لتقعر السائل (شكل ٥٨) . أما قياس حجوم المحاليل الملونة العاتمة ، فيحسب من التدريج الملامس لحافة السائل العلوية التى تظهر بوضوح فى الضوء المنعكس أمام شاشة بيضاء (شكل ٥٩) . هذا وتدهن السحاحة بمحلول مبيض من الجير أو ألمنيوم (أكسيد الرصاص الأحمر **minium**) وذلك كى تظهر التدريجات عليها بوضوح أكثر .

وبالإضافة إلى السحاحات المذكورة أعلاه ، هناك نوع آخر منها يسمى بالسحاحات الأوتوماتية . وهى مزودة فى داخلها بأنبوب شعرى تنساب فيه الكمية

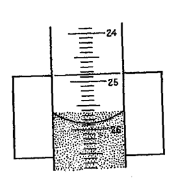
الفائضة من السائل ، الأمر الذى يجعل هلال السائل يستقر أوتوماتياً عند مستوى فتحة الأنبوب . وهذا المستوى يوافق تدريجة الصفر على السحاحة .

<u>قواعد استعمال السحاحات</u> : يجب عند استعمال السحاحة التقيد بالقواعد التالية :

١ ـ يجب أن تكون السحاحة المراد استعمالها نظيفة تماماً .



شكل ٥٨ . قراءة التدريج على السحاحة بواسطة شاشة بيضاء عليها خط عريض أسود . السحاحة مملوءة بسائل شفاف . الحجم الناتج : ٢٤,٨٥ ملل

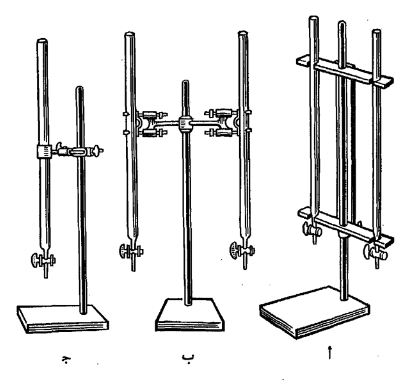


شكل ٥٩ . تعيين حجم محلول غير شفاف فى السحاحة . يقع مصدر الضوء خلف المشاهد . الحجم الناتج : ٢٥,٦٣ ملل

٢ ـ تثبت السحاحة على حامل حديدى بواسطة كلاب معدنى أو ماسك خاص (شكل ٦٠) بشرط أن تكون فى وضع عمودى تماماً . ويفضل فى حال استعمال السحاحات باستمرار فى المخابر أن تثبت بكلاليب خشبية زوجية (شكل ٦٠ ، أ) .

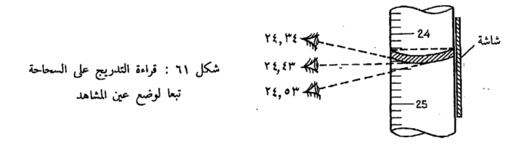
٣ ـ لا بد ، قبل كل معايرة ، من أن تملأ السحاحة بالمحلول حتى تدريجة الصفر .

٤ ـ يقوم المحلل الكيميائى نفسه بتثبيت مستوى السائل عند تدريجة الصفر وحساب كمية السائل المستهلكة فى المعايرة ويجب أن تتبع فى تنفيذ هاتين العمليتين طريقة واحدة .



شكل ٦٠ . تثبيت السحاحة :

أ ــ فى ماسك خشبى ؛ ب ، جـ ــ بواسطة كلابات معدنية



شكل ٦١ : قراءة التدريج على السحاحة تبعا لوضع عين المشاهد

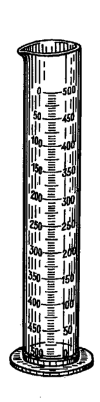
٥ ــ عند القراءة يجب أن تكون عين الناظر فى مستوى هلال السائل تماماً (شكل ٦١) .

٦ ــ قبل البدء بالمعايرة يجب التأكد من عدم وجود فقاعات من الهواء فى استطالة السحاحة (أو ما يسمى بأنف السحاحة) الواقعة تحت الصنبور. ولا بد من إزالة هذه الفقاعات فى حال وجودها ، وإلا أدى ذلك إلى ارتكاب خطأ فادح فى عملية المعايرة .

٧ ـ ينقط السائل من السحاحة أثناء المعايرة ببطء ولا يجوز أن يتدفق على شكل تيار مستمر .

٨ ـ عند استخدام سحاحة جديدة أو سحاحة تم إصلاحها ولم تستعمل بعد ، فإنه يجب تعيين حجم النقطة التى تخرج منها . فلتحقيق ذلك تملأ السحاحة بالماء حتى التدريجة صفر وتنقط منها ببطء فى الكأس ١٠٠ نقطة ثم يقرأ الحجم فى السحاحة . بتقسيم نتيجة القراءة على ١٠٠ نحصل على حجم النقطة الواحدة .

الاسطوانات المدرجة graduated cylinders : تستخدم الاسطوانات المدرجة لقياس حجوم المحاليل بصورة تقريبية. ولا بد عند استعمال هذه الاسطوانات من الأخذ بعين الاعتبار أن الدقة المطلقة للقياس تتعلق بقطر الاسطوانة : فكلما ازداد هذا القطر انخفضت دقة القياس . ولهذا فإنه عندما يكون الخطأ المطلق واحداً أثناء قياس حجوم مختلفة باسطوانة واحدة فإن الخطأ النسبى يزداد كلما صغر الحجم المراد قياسه . وينتج من ذلك أنه لا يجوز قياس حجوم صغيرة فى اسطوانات كبيرة .



شكل ٦٢ . اسطوانة حجمية مدرجة بتدريجين : الأول (التدريج الأيسر) على أساس تفريغها من المحلول ، والثانى (التدريج الأيمن) على أساس ملئها بالمحلول

وثمة اسطوانات مريحة جداً فى العمل المخبرى (شكل ٦٢) تكون مدرجة على أساس ملئها (من الأسفل إلى الأعلى) وتفريغها (من الأعلى إلى الأسفل) فى آن واحد .

الأقداح المدرجة : تختلف الأقداح المدرجة عن الاسطوانات بشكلها المخروطى مما يجعلها أخفض منها وبالتالى أكثر ثباتاً . ولما كان قطر القدح المدرج يزداد من الأسفل إلى الأعلى (فهو يدرج على أساس ملئه فقط) ، لذا فإن الخطأ النسبى المرتكب لدى قياس حجوم مختلفة به هو واحد تقريباً .

بند ٥ ـ غسل الأوعية الحجمية

إن نظافة الأوعية الحجمية شرط ضرورى فى العمل التحليلى . فلا فائدة من إجراء التحليل فى أوعية غير نظيفة تماما نظراً لأن ذلك يؤدى إلى الحصول على نتائج غير صحيحة ويحتم إعادة العمل من جديد .

ولمعرفة ما إذا كان الوعاء نظيفا إلى حد كاف يجب أن يمسح من الخارج حتى الجفاف ويملأ بالماء ثم يسكب الماء منه ببطء . فاذا بقيت على جدران الوعاء ولو نقطة واحدة من الماء وجب غسل الوعاء من جديد . ويجب أن يكون سطح السائل فى الجزء الضيق من الوعاء النظيف مقعر بشكل كروى تماما .

وإذا ظهر أن سطح السائل المراد قياسه غير كروى تماما ، وجب وقف العمل وغسل الوعاء من جديد .

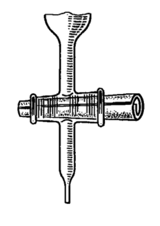
وتجدر العناية بنظافة عنق الدورق الحجمى وبخاصة القسم منه الواقع بجوار العلامة . وفى السحاحة يجب أن تنظف جيداً المنطقة الواقعة بين فتحتها العلوية ونهاية التدريج . هذا ويتم غسل الدوارق الحجمية بالطرائق العادية بواسطة الفرشاة ومخاليط الغسل كما هو مبين على الصفحة ٨٤.

غسل السحاحات : إن غسل السحاحات عملية مرهقة . ففى البداية يجب مسح السحاحة من الخارج بمنشفة جافة ثم يسحب الصنبور منها . وإذا وجدت داخل بيت الصنبور بقايا من الشحم وجب إزالتها بقطعة قماش جافة وجدائل من ورقة ترشيح . أما إذا كانت كمية الشحم كبيرة ، فيجب غمس الصنبور فى البنزين وذلك فى غرفة لا توجد فيها نار مكشوفة . ويجب ألا يسمح للفازلين بالوصول إلى أنبوب السحاحة من الصنبور وإلا كان من الصعب جدا إزالته بعد ذلك . فبعد أن يمسح الصنبور يجب أن يعاد إلى مكانه ، دون تشحيمه ، ثم يثبت بحلقة من المطاط لمنعه من السقوط أثناء غسل السحاحة .

وتستعمل فى غسل السحاحات فرشاة خاصة ذات ذراع طويل . فاذا كان هذا الذراع سلكا معدنيا وجب تلبيسه بأنبوب ضيق من المطاط وإلا فإن السلك المعدنى سيخدش جدران السحاحة .

تملأ السحاحة بواسطة القمع بمحلول الغسل . وبعد مرور ٥ ـ ١٠ دقائق يفتح الصنبور وتفرغ السحاحة من المحلول (لا يجوز سكبه فى حوض الغسيل) ثم تدخل الفرشاة فى السحاحة حيث تمسح الجدران بها مسحاً جيداً . وبعد ذلك تملأ السحاحة بالماء مع بقاء الفرشاة فيها وتنظف مدة ٥ ـ ١٠ دقائق أخرى على أن يتم تبديل الماء أثناء ذلك عدة مرات . بعدئذ تسحب الفرشاة وتشطف السحاحة بالماء العادى أولا ثم بالماء المقطر . وأخيراً تمسح السحاحة من الخارج بالمنشفة وتثبت على حامل حديدى وتملأ بالماء المقطر ثم يفتح الصنبور قليلا فينسكب الماء من السحاحة ويتجمع فى الوعاء الموضوع تحتها . فاذا لم تظهر بعد ذلك قطرات من الماء على جدران السحاحة الداخلية ، اعتبرت السحاحة نظيفة إلى حد كاف . أما عندما تبقى على الجدران قطرات من الماء أو بقع غير مبللة ، فإنه يجب إعادة عملية الغسل من جديد .

تغلق السحاحة النظيفة بسدادة (مع بقائها على الحامل) ثم يسحب الصنبور منها ، ويسمح لبقايا الماء بأن تسيل من على الجدران .



شكل ٦٣ . تنظيف بيت الصنبور بواسطة لفافة من ورقة ترشيح

وبعد أن يسيل الماء يمسح بيت الصنبور بورقة ترشيح ملفوفة على شكل أنبوب (شكل ٦٣) ثم تبدل الورقة بورقة ترشيح جافة أخرى وتكرر هذه العملية إلى أن تبقى الورقة جافة بعد إخراجها من بيت الصنبور . أما الصنبور نفسه ، فيجفف جيدا بورقة ترشيح ثم يطلى بطبقة رقيقة من الفازلين مع مراعاة عدم طلاء المنطقة الواقعة بجوار فتحة الصنبور . وبعد ذلك تسحب الورقة من بيت الصنبور ويعاد الصنبور إلى مكانه . فبهذه الطريقة تكون السحاحة جاهزة للاستعمال .

وهناك طريقة أخرى لغسل السحاحات تعطى نتائج جيدة جدا . فبموجب هذه الطريقة تثبت السحاحة على حامل حديدى وتملأ بمحلول مشبع من برمنجنات البوتاسيوم ثم يفتح الصنبور قليلاً فيتساقط المحلول فى الوعاء المعد لذلك

بمعدل نقطة أو نقطتين فى الدقيقة . وتترك السحاحة بهذا الشكل طيلة الليل . وفى اليوم التالى يكون القسم الأكبر من المحلول قد انصب من السحاحة وتغطت جدرانها بطبقة من ثانى أكسيد المنجنيز . فإذا غسلت هذه الطبقة بمحلول حمضى لمادة مختزلة ما (كالأكسالات مثلا) فإن الجدران تصبح عندئذ نظيفة تماما .

غسل الماصات : فى البداية تغسل الماصة جيدا من الخارج والداخل تحت تيار من الماء العادى ثم تغمر لفترة ٥ ـ ١٠ دقائق فى سائل الغسل الموجود فى أسطوانة (يجب أن يكون ثلثا الماصة على الأقل مغموراً فى السائل) . وتوضع فى قعر الأسطوانة قطعة من القطن الزجاجى لحماية أنف (الطرف السفلى) الماصة من التكسر . ترفع الماصة من الأسطوانة وتغسل بالماء العادى ثم تعاد من جديد إلى الأسطوانة بحيث يكون الآن قسمها العلوى مغموراً فى سائل الغسل . وأخيراً تغسل الماصة وتشطف بالماء المقطر . فاذا بقيت بعد ذلك على جدران الماصة الداخلية قطرات من الماء وجب إعادة الغسل من جديد . أما الماصات التى لم تنظف جيدا بعد هذه العملية ، فتترك مغمورة فى سائل الغسل لليوم التالى .

ولتنظيف جدران الماصة الداخلية بالحك يستعمل سلك نحاسى قطره حوالى ٠,٥ ملم . وتوجد على مسافة ١٠ ـ ٢٠ ملم من إحدى نهايتيه نتوءات يلف عليها خيط من الصوف . فبواسطة هذه «الفرشاة» المبللة بالخليط الكرومى يمكن تنظيف أنبوب الماصة تنظيفاً جيداً .

هذا ويمنع منعاً باتاً شفط سائل الغسل بالفم أثناء غسل الماصة .

بند ٦ ـ تدريج الأوعية الحجمية واختبارها

يجب أن يكون المحلل الكيميائى واثقا تماما من دقة جميع أجهزة القياس التى يتعامل بها . ولهذا يجب أن تخضع جميع هذه الأجهزة (كالموازين والسنجات وغيرها) لمراقبة وتدقيق من قبل غرفة المقاييس والأوزان أو من قبل المحلل نفسه (الأوعية الحجمية) . فى المخابر الصناعية لا بد أن توجد لكل جهاز قياس ، بما فى ذلك الأوعية الحجمية ، شهادة خاصة به صادرة عن غرفة المقاييس والأوزان أو أن يدمغ بالدمغة المعتمدة من قبل هذه الغرفة .

وغالباً ما يتطلب عمل المحلل الكيميائى إجراء عمليات تتعلق بقياس الحجم قياسا دقيقا مثل : التدريج واختبار الأوعية الحجمية .

والتدريج عملية يتم بموجبها وضع علامة على الوعاء الحجمى الجديد توافق الحجم المطلوب تعيينه . أما اختبار الأوعية الحجمية ، فيهدف إلى التأكد من صحة العلامة المسجلة على الوعاء .

الأخطاء الناجمة عن التغير غير المتساوى فى حجوم الأوعية : يتغير حجم الوعاء ، كما أشرنا آنفا ، بتغير درجة الحرارة . ولهذا يرتكب خطأ ما ذو إشارة «+» أو «−» عندما يستعمل الوعاء الحجمى عند درجة غير الدرجة التى تم تدريجه عندها . ويزداد هذا الخطأ كلما ازداد الفرق بين هاتين الدرجتين .

لنفرض أننا نستعمل عند الدرجة ٢٢°م سحاحة مدرجة عند الدرجة ١٨°م وماصة ذات حجم مماثل ولكنها مدرجة عند الدرجة ٢٥°م . فمن الواضح أن حجم السحاحة قد ازداد بينما انخفض حجم الماصة . وبناء على ذلك ، فإن الحجمين المتساويين المسجلين عليهما هما فى الحقيقة غير متساويين . وهذا ما يؤدى إلى ارتكاب أخطاء فادحة فى القياس .

وعندما تكون جميع الأوعية الحجمية التى يتعامل بها المحلل الكيميائى مدرجة عند درجة حرارة واحدة وتتغير حجومها تغيراً متساوياً نسبياً ، فان استخدامها يؤدى إلى اتكاب أخطاء نسبية متساوية تلغى بعضها البعض . فمثلا ، نذيب فى دورق حجمه ٥٠٠ ملل وزنة من ملح قدرها ١ جم ونسحب جزءاً معيناً من هذا المحلول بماصة حجمها ٥٠ ملل . وعندما يكون تدريج كل من الماصة والدورق صحيحا ، يكون الجزء المأخوذ فى هذه الحالة مساويا عشر الحجم كله ويحتوى على عشر الوزنة كلها أى على ٠,١ جم من الملح .

وعلى هذا ، فان قياس الحجم فى التحليل الحجمى طريقة مريحة لأخذ الكميات الوزنية المطلوبة من المادة . فلو أخذت هذه الكميات عن طريق الوزن ، لتطلب ذلك فترة أطول بكثير منه فى الطريقة الأولى . ومن الواضح تماما ، أنه لو تغير حجم الدورق تغيراً متناسباً مع تغير حجم الماصة ، لاحتوت فى هذه العملية كل عينة مأخوذة بالماصة من هذا المحلول على ٠,١ جم من الوزنة ، وهذا يعنى أن

الخطأين الناجمين عن تغير حجم الدورق والماصة يلغى أحدهما الآخر ، ولن يرتكب خطأ فى النهاية .

وانطلاقا من هذه الاعتبارات ، فقد اتفق على أن يتم تدريج جميع الأوعية الحجمية بحيث يكون حجمها الحقيق مساويا الحجم المسجل عليها عند درجة حرارة معينة (قياسية) فقط . وهذه الدرجة ليست بالضرورة الدرجة التى تم التدريج عندها . فنى الاتحاد السوفييتى اتخذت هذه الدرجة مساوية ٢٠°م . ولهذا ، فان الكتابة المطبوعة على كل وعاء حجمى تعنى أن سعة هذا الوعاء تساوى السعة المدونة عليه ، ليس عند أية درجة حرارة ، وإنما عند الدرجة ٢٠°م فقط . فالسعة الحقيقية للوعاء لا تساوى السعة المدونة عليه عند جميع درجات الحرارة الأخرى .

وبالإضافة إلى ذلك ، فإن الخطأ الناجم عن تغير متساو فى درجة الحرارة يكون واحداً عند جميع الأوعية الحجمية . وبالتالى تتيح طريقة التدريج المذكورة إمكانية تفادى وقوع أخطاء كبيرة جداً .

ولإجراء الحسابات المتعلقة بتدريج الأوعية واختبارها يستعان بجداول خاصة تتضمن عدد الجرامات من الماء الواجب وزنها بسنجات نحاسية عند درجة الحرارة المعنية ، وذلك كى تحتل هذه الكمية من الماء فى الوعاء الزجاجى حجما قدره ١ لتر عند الدرجة ٢٠°م .

دقة الوزن أثناء تدريج الأوعية الحجمية واختبارها : يتم تدريج الأوعية الحجمية واختبارها بطريقة الوزن . فما هى الدقة المطلوبة فى عمليات الوزن هذه ؟

إن خطأ قدره ٠,١ ملل يعادل ٠,٠١٪ فقط عند تعيين حجم يساوى ١ لتر . وهذا الخطأ مسموح به ، وبالتالى فان تعيين كتلة الماء أثناء التدريج بدقة أكبر من ٠,٠١ جم أمر لا معنى له أبدا . ولهذا تكفى دقة الموازين الكيميائية التكنيكية لتعيين حجوم كبيرة ابتداء من ١٠٠ ملل فما فوق . فمثل هذه الأثقال الكبيرة لا يجوز وزنها إلا بطرائق تستبعد الخطأ الناجم عن عدم تساوى ساعدى الميزان . والأفضل فى هذه الحالة أن يتم الوزن بطريقة منديلييف (انظر ص ٦٢) .

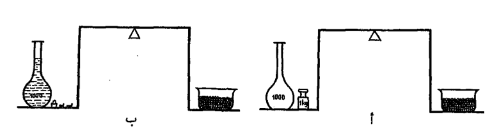
أما الحجوم الأصغر من الحجوم السابقة ، فتقدر بالوزن على الموازين التحليلية بالطريقة العادية ، ولكن بدقة تصل إلى ثلاثة أرقام عشرية بعد الفاصلة . ولا داعى لإجراء الوزن بدقة أكبر من ذلك نظراً لأننا لن نستطيع أخذ حجم واحد من الماء مرتين بحيث يكون الفرق بين كتلتيه فى الحالتين لا يتجاوز عدة أجزاء من الألف من الجرام .

تدريج الدوارق الحجمية : يتألف التدريج من العمليات التالية :

١ ـ يوضع الدورق المراد تدريجه وهو فى حالة نظيفة وجافة على الكفة اليسرى لميزان كيميائى تكنيكى ، وتوضع بجانبه سنجة توافق الحجم المطلوب : ١ كجم لـ ١ لتر و ٥٠٠ جم لـ ٥٠٠ ملل .. الخ (الشكل ٦٤ ، أ) .

٢ ـ يوازن الدورق مع السنجة بثقل ما يوضع على الكفة اليمنى للميزان .

٣ ـ ترفع السنجة وتوضع بدلا منها سنجات صغيرة تساوى كتلتها الكلية التصحيح الإجمالى المحسوب من معطيات الجدول ، وذلك كما هو مبين فيما بعد فى المثالين ١ و ٢ (انظر ص ١٤٠ ـ ١٤٢) .

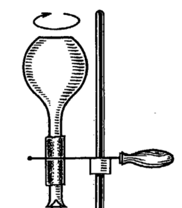


شكل ٦٤ . تدريج الدورق :

أ ـ على الكفة اليسرى دورق جاف نظيف وسنجة توافق الحجم الظاهرى للدورق ، وعلى الكفة اليمنى ثقل يوازن الدورق والسنجة ؛ ب ـ على الكفة اليسرى سنجات صغيرة توافق التصحيح اللازم ، والدورق مملوء بالماء حتى التوازن ، وعلى الكفة اليمنى الثقل السابق نفسه

٤ ـ يصب فى الدورق ماء ذو درجة حرارة مساوية لدرجة حرارة غرفة الموازين ويستمر صب الماء حتى يتوازن الميزان (الشكل ٦٤ ، ب) . وإذا سقطت

على جدران عنق الدورق نقاط من الماء وجب إزالتها بورقة ترشيح ملفوفة على شكل أنبوب . وتضاف النقاط الأخيرة من الماء بالماصة . أما الفائض الضئيل من الماء ، فيمتص بورقة ترشيح .



شكل ٦٥ . طريقة وضع علامة التدريج على الدورق

٥ ـ تخط بالحبر الصينى على الجدار الخارجى لعنق الدورق علامة صغيرة تمس الجزء السفلى من هلال السائل .

٦ ـ يفرغ الدورق من الماء ويسخن عنقه فى المنطقة الواقعة قرب العلامة تسخينا لطيفا ثم يطلى هذا المكان بطبقة من الشمع .

٧ ـ بعد أن يبرد الشمع يُحَزُّ بسكين فى مكان العلامة خط دائرى كما هو مبين على الشكل ٦٥ .

٨ ـ يوضع على هذا الخط بواسطة ملقط شريط رفيع من ورقة ترشيح أو قطعة قماش مبللة بحمض فلوريد الهيدروجين .

إن حمض فلوريد الهيدروجين مادة سامة جدا ويترك على الجلد حروقاً لا تلتئم بسرعة . ولهذا لا يجوز التعامل به إلا باستعمال قفازات مطاطية وتحت نافذة لسحب الغازات تعمل جيدا .

يرفع الشريط بعد خمس دقائق ويغسل عنق الدورق تحت تيار من الماء العادى ، ثم ينشف الدورق بالمنشفة ويمسح الشمع بالبنزين .

ويمكن أن يستعمل لخط العلامة حبر ثابت بدلا من حمض فلوريد الهيدروجين ، إلا أن العلامة المتكونة عندئذ تكون أسوأ من الأولى وتزول بسهولة إذا لم يراع حذر خاص أثناء العمل فى ثلاثة أو أربعة الأيام الأولى بعد وضعها .

مثال ١ : يراد تدريج دورق حجمى سعته ١٠٠٠ ملل عند الدرجة ١٧,٦° م . ما هى السنجات الصغيرة الواجب وضعها بدلا من السنجة المرفوعة

١ كجم وذلك كي يساوى حجم الماء المسكوب فى الدورق حتى التوازن ١ لتر عند الدرجة ٢٠ ° م ؟

نجد من الجدول أنه لكي يساوى حجم الماء الموزون عند الدرجة ١٧,٦ ° م لتراً واحداً عند الدرجة ٢٠ ° م يجب أن تساوى كتلة هذا الماء ٩٩٧,٥٨ جم . أما كتلة السنجات الصغيرة التى يجب وضعها على كفة الميزان بجوار الدورق بدلا من سنجة الـ ١٠٠٠ جرام المرفوعة ، فهى :

١٠٠٠ – ٩٩٧,٥٨ = ٢,٤٢ جم

ويبدو هنا لأول وهلة أنه من الممكن وضع سنجات كتلتها ٩٩٧,٥٨ جم بدلا من سنجة الـ ١ كجم والسنجات الصغيرة التى تبلغ كتلتها ٢,٤٢ جم ومن ثم ترفع هذه السنجات ويملأ الدورق بالماء حتى التوازن . إلا أننا فى هذه الحالة نضطر لوضع ١٢ سنجة كتلتها الإجمالية ٩٩٧,٥٨ جم بدلا من سنجة واحدة كتلتها ١ كجم . وبما أنه لكل سنجة تصحيح خاص بها (وهو غير معلوم غالباً) ، لذا فان استخدام عدد كبير من السنجات يؤدى إلى ارتكاب خطأ أكبر .

اختبار الدوارق الحجمية : يتوجب على المحلل الكيميائى ، عند استعماله دورقاً حجمياً لأول مرة ، أن يتأكد من صحة وضع العلامة على هذا الدورق ، وذلك لأنه قد ترتكب أحيانا أخطاء كبيرة لدى تدريج الأوعية بالجملة فى المصنع .

يتلخص اختبار الوعاء الحجمى فى تعيين حجمه الحقيقى . ويحصل بنتيجته على تصحيح يعادل الفرق بين الحجم الحقيقى والحجم المسجل على الوعاء :

$$\Delta V = V_{tr} - V_{nom}$$

وتجرى هذه العملية بطريقة مماثلة لعملية التدريج مع فارق واحد هو أن توازن الميزان هنا لا يتم عن طريق ملء الوعاء بالماء ، وإنما بوضع سنجات صغيرة على تلك الكفة التى تحمل الوعاء المملوء بالماء حتى العلامة تماما .

مثال ٢ : لدى اختبار دورق حجمى سعته الظاهرية ١٠٠٠ ملل تم الحصول على المعطيات التالية : درجة حرارة التجربة ٢١,٨ ° م ؛ تساوى كتلة السنجات

التى وضعت على كفة الميزان بجوار الدورق المملوء بالماء حتى العلامة ٢,٧٨ جم . احسب الحجم الحقيقى للدورق و ΔV .

تساوى كتلة الماء فى الدورق ١٠٠٠ ـ ٢,٧٨ = ٩٩٧,٢٢ جم .

$$V_{tr} = \frac{997.22}{0.99683} = 1000.39 \text{ ml}$$

حيث ٠,٩٩٦٨٣ كمية الماء الموزونة عند الدرجة ٢١,٨ ° م والتى تحتل عند الدرجة ٢٠ ° م حجما قدره ١ ملل .

$$\Delta V = 1000.39 - 1000 = + 0.39 \text{ ml}$$

اختبار الماصات : يعتبر اختبار الماصات العملية الأكثر ضرورة بين جميع عمليات اختبار حجوم الأوعية الحجمية . فغالباً ما تتكسر أنوف الماصات بسبب الإهمال فى العمل مما يؤدى إلى حدوث تغير كبير فى حجوم الماصات .

يتم اختبار الماصات على النحو التالى :

١ ـ تملأ الماصة النظيفة بالماء حتى العلامة .

٢ ـ يسكب الماء فى قارورة وزن جافة وموزونة على الميزان التحليلى بشرط التقيد تماماً بقواعد استعمال الماصة .

٣ ـ توزن القارورة الحاوية على الماء على ميزان تحليلى بدقة تصل إلى ثلاثة أرقام بعد الفاصلة . تكرر جميع هذه العمليات ثلاث مرات وتحسب القيمة المتوسطة للكتلة .

٤ ـ تقسم الكتلة المتوسطة للماء على تلك الكتلة منه (أى الماء) التى تحتل لدى وزنها عند الدرجة ٢٠ ° م حجماً قدره ١ ملل .

٥ ـ يحسب التصحيح بطرح الحجم الظاهرى من الحجم المحسوب .

مثال ٣ : يزن الماء المفرغ من ماصة حجمها ٢٥ ملل ٢٤,٩٨٢ جم (هذه هى القيمة المتوسطة لثلاث عمليات وزن) عند الدرجة ١٦,٤ ° م . احسب

التصحيح اللازم هنا (نجد فى الجدول أن ١ ملل يزن ٠,٩٩٧٧٦ جم عند الدرجة ١٦,٤° م).

$$V_{tr} = \frac{24.982}{0.99776} = 25.04 \text{ ml} \qquad \Delta V = 25.04 - 2500 = +0.04 \text{ ml}$$

تدريج السحاحات: تدرج السحاحة أثناء صنعها فى المصنع. ولكن يجب أن يكون المحلل الكيميائى على علم بهذه العملية كى لا يرتكب أخطاء أثناء العمل.

وعند تدريج السحاحة عن طريق القياس المباشر للحجم تخط عليها العلامتان الحديتان (صفر و ٥٠ ملل) وبضع علامات وسطية فقط، ثم تقسم المسافة الواقعة بين هذه العلامات إلى أقسام صغيرة متساوية. ففى السحاحة ذات الحجم ٥٠ ملل تقسم المسافة بين «٠» و «٥٠» إلى ٥٠٠ تدريجة. ولن تكون الحجوم الموافقة لتدريجات السحاحة متساوية فيما بينها إلا عندما يكون أنبوب السحاحة أسطوانياً تماماً الأمر الذى لا يمكن تحقيقه عملياً. ولهذا فإن حجم التدريجات الواحدة يختلف نوعاً ما من مكان إلى آخر فى السحاحة. وهذا لا بد من أخذه بعين الاعتبار أثناء اختبار السحاحة واستعمالها حيث يجب أن تبدأ كل عملية جديدة لقياس الحجم من الصفر.

اختبار السحاحات: إن التأكد من صحة جميع التدريجات الـ ٥٠٠ أو ٢٥٠ الموجودة على السحاحة أمر غير ممكن عملياً. وتختبر عادة صحة العلامات الموافقة للحجوم ٥ و ١٠ ملل ... الخ.

ويجرى اختبار السحاحة على غرار اختبار الماصة:

١ ـ تملأ السحاحة النظيفة بالماء المقطر.

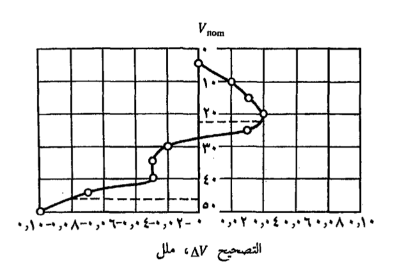
٢ ـ يثبت مستوى الماء بمحاذاة تدريجة الصفر تماماً.

٣ ـ يفرغ الماء فى قارورة وزن حتى التدريجة المراد اختبارها ثم يوزن. تكرر هذه العملية ثلاث مرات.

٤ ـ يحسب التصحيح الخاص بكل تدريجة تم اختبارها.

٥ ـ ينظم جدول بالمعطيات الناتجة ويرسم الخط البيانى للتصحيح.

٦ ـ يستعان بالخط البيانى للتصحيح فى حساب التصحيحات الخاصة بالتدريجات التى لم يتم اختبارها .



شكل ٦٦ . الخط البيانى لتصحيحات السحاحة

كيفية رسم الخط البيانى للتصحيح وطريقة استخدامه : بناء على المعطيات التى تم الحصول عليها من أجل عشر نقاط يمكن إدخال تصحيحات تخص هذه النقاط فقط . أما التصحيحات العائدة لجميع النقاط الأخرى فى السحاحة ، فتحسب بطريقة الاستكمال من الداخل (interpolation) ، الذى يفضل أن يتم بيانياً (شكل ٦٦) . فلتحقيق ذلك تنظم معطيات الجدول المدرج أدناه فى مخطط بيانى يتضمن علاقة قيمة التصحيح بحجم السحاحة . وترتب على المحور الرأسى تدريجات السحاحة كما ترتب على المحور الأفقى قيم التصحيحات . فنى جملة الاحداثيات هذه تسجل النقاط الناتجة ويوصل بينها بخط يكون بمثابة الخط البيانى لتصحيحات السحاحة .

فلإيجاد تصحيح على المخطط البيانى يخص حجما ما من السحاحة لم يتم اختباره ، كالحجم ٢٢,٥٠ ملل مثلا ، يكفى أن توجد النقطة الموافقة لهذا الحجم على المحور V_{nom} ثم يمدد منها خط مواز للمحور ΔV حتى يتقاطع مع الخط البيانى . ومن نقطة التقاطع هذه يقام على المحور الأفقى عمود يعطى قيمة ΔV .

ففى مثالنا المذكور أعلاه نجد أن $\Delta V = +0.04$ ml . ويوافق الحجم ٤٧ ملل تصحيح قدره $\Delta V = -0.08$ ml وهلم جرا .

V_{nom}	كتلة الماء m	درجة الحرارة °C	قيمة ρ_t g/ml	$V_{tr} = \frac{m}{\rho_t}$	$\Delta V = V_{tr} - V_{nom}$
5	4.980	25.6	0.99600	5.00	0.00
10	9.980	25.6	0.99600	10.02	+0.02
15	14.970	25.6	0.99600	15.03	+0.03
20	19.960	25.6	0.99600	20.04	+0.04
25	24.926	25.6	0.99600	25.03	+0.03
30	29.862	25.6	0.99600	29.98	−0.02
35	34.840	24.2	0.99632	34.97	−0.03
40	39.823	24.2	0.99632	39.97	−0.03
45	44.773	24.2	0.99632	44.93	−0.07
50	49.725	24.2	0.99632	49.90	−0.10

بند ٧ ــ طرائق التعبير عن تركيز المحلول

التركيز قيمة تدل على كمية المادة المذابة الموجودة فى كمية معينة من المحلول (أو المذابة فى حجم معين من المذيب) . ويمكن التعبير عن تركيز المحلول بطرائق مختلفة (انظر الجزء الأول «التحليل الكيفى» ، الباب الثانى ، بند ٦) .

وفى الكيمياء التحليلية غالباً ما يستعمل التركيز معبراً عنه من خلال العيارية (النظامية normality) وما يسمى بالعيار (titre) .

والعيار هو عدد جرامات المادة الموجودة فى ١ ملل من المحلول . وتبعا للمادة التى ينسب إليها هذا العدد ، فإنه يمكن التعبير عن العيار انطلاقاً من المادة القياسية أو المادة المراد تعيينها (المادة المدروسة) .

عيار المادة القياسية ($T_{st.s}$) : هو عدد جرامات هذه المادة فى ١ ملل من محلولها .

وعندما نقرأ على البطاقة الملصقة على زجاجة المحلول العبارة التالية : "$T_{H_2SO_4} = 0.004912$ g/ml"، يعنى ذلك أنه يوجد فى الزجاجة محلول من حمض الكبريتيك يحتوى كل مليلتر منه على ٠,٠٠٤٩١٢ جراما من H_2SO_4 النقى .

ويدل حاصل ضرب عيار المادة القياسية فى حجمها (بالمليلتر) المستهلك فى معايرة المحلول المدروس على عدد جرامات المادة القياسية الذى تفاعل مع المادة المدروسة . ومن هنا يسهل حساب الكمية الوزنية من المادة المدروسة الموجودة فى المحلول المعاير .

عيار المادة المدروسة ($T_{st.s/det.s}$) : هو كمية المادة المدروسة (بالجرامات) المكافئة لكمية المادة القياسية (بالجرامات) الموجودة فى ١ ملل من المحلول ، أو بعبارة مماثلة : هو كمية المادة المدروسة التى تعاير بـ ١ ملل من المحلول .

فمثلاً ، إذا كان $T_{H_2SO_4} = 0.004912$ g/ml ، فإن عيارة بـ NaOH يحسب من التناسب التالى :

H_2SO_4	NaOH
49.04 g	40.00 g
0.004912	$T_{H_2SO_4/NaOH}$

$$T_{H_2SO_4/NaOH} = 0.004912 \frac{40.00}{49.04} = 0.004006 \text{ g/ml}$$

وهذا يعنى أن ١ ملل من محلول H_2SO_4 هذا تعاير ٠,٠٠٤٠٠٦ جم من NaOH وأن n مليلتر من المحلول نفسه تعاير ٠,٠٠٤٠٠٦ × n جم من NaOH .

يظهر من التعبير $T_{H_2SO_4/NaOH}$ المذكور آنفا أن المضروب الثانى هو نسبة بين قيمتين ثابتتين . وتسمى هذه النسبة بالعامل التحليلى الحجمى ويرمز لها بالحرف "*F*" وهى تحسب سلفاً لمختلف المواد .

حساب نتيجة التحليل انطلاقا من العيار : تطبق طريقة الحساب هذه فى الحالات التى تتطلب تعيين كمية المادة الموجودة فى المحلول المعاير ذى الحجم

المجهول . ويجرى هذا الحساب ، كما هو عليه فى التحليل الوزنى ، استناداً إلى قانون المكافئات .

مثال ١ : استهلك فى معايرة محلول من NaOH ١٠ ملل من محلول H_2SO_4 عياره $T_{st.s} = 0.004904$ g/ml . كم جراما من NaOH توجد فى المحلول المعاير ؟

$$E_{NaOH} \qquad E_{H_2SO_4}$$

$$40.00 \qquad 49.04$$

$$m \qquad 0.004904 \times 10.00$$

ومنه

$$m = \frac{40.00 \times 0.004904 \times 10.00}{49.04} = 0.04 \text{ g}$$

وعندما يعبر عن تركيز المحلول بعيار المادة المدروسة ($T_{st.s/det.s}$) فإنه لإيجاد الكمية المطلوبة من المادة يجب ضرب هذا العيار فى حجم المحلول المستهلك فى المعايرة .

مثال ٢ : كم جراما من NaOH توجد فى محلول استهلكت فى معايرته ١٠,٠٠ مليلترات من محلول H_2SO_4 الذى يساوى عياره بـ NaOH : 0.004000 g/ml ؟

$$m = 0.004000 \times 10.00 = 0.04000 \text{ g}$$

العيارية (النظامية) : هى عدد المكافئات الجرامية من المادة فى ليتر من المحلول .

ولدى إيجاد المكافئ الجرامى للمادة من وزنها الجزيئى يجب أن نتذكر أن المكافئ الجرامى لهذه المادة قد يختلف باختلاف التفاعلات الكيميائية التى تشترك بها هذه المادة . ولهذا ، فان عيارية المحلول الواحد قد تتغير فى حالات مختلفة . فنرى مثلا أن عيارية محلول كبريتات البوتاسيوم والألومنيوم $KAl(SO_4)_2$ الذى يحتوى على ٢٥,٨ جم من هذا الملح فى اللتر تساوى ٠,١ ع لدى تفاعل هذا الملح مع طرطرات الصوديوم الحمضية :

$$KAl(SO_4)_2 + NaHC_4H_4O_6 \longrightarrow \downarrow KHC_4H_4O_6 + NaAl(SO_4)_2$$

ويعود ذلك إلى أن هذا التفاعل يقتصر على اتحاد أيون البوتاسيوم الأحادى الشحنة مع أيون الطرطرات الحمضية ، ويكون مكافئ كبريتات البوتاسيوم والألومنيوم هنا مساويا وزنها الجزيئى (٢٥٨,٢١) .

وفى التفاعل مع KOH :

$$KAl(SO_4)_2 + 3KOH \longrightarrow \downarrow Al(OH)_3 + 2K_2SO_4$$

تصبح عيارية المحلول نفسه ٠,٣ ع نظرًا لأن مكافىء كبريتات البوتاسيوم والألومنيوم فى هذا التفاعل يساوى :

$$\frac{M}{3} = \frac{258.21}{3} = 86.07$$

وأخيراً ، فإن عيارية المحلول نفسه من كبريتات البوتاسيوم والألومنيوم فى تفاعله مع كلوريد الباريوم

$$KAl(SO_4)_2 + 2BaCl_2 \longrightarrow \downarrow 2BaSO_4 + KCl + AlCl_3$$

تساوى ٠,٤ ع .

هذا وتدرج دائما فى الجداول عدة قيم لمكافئات المادة الواحدة ، وعلى المحلل الكيميائى أن يختار منها المكافئ الموافق للتفاعل المعنى .

الانتقال من العيار إلى العيارية : يرمز إلى عيارية المحلول القياسى بالحرف N مع وضع صيغة المادة القياسية فى الطرف السفلى الأيمن من هذا الحرف ، مثال ذلك : $N_{H_2SO_4}$. وعندما يعبر عن العيارية بالأرقام يوضع الحرف «ع» أو الحرف n بجانب الرقم ، مثال ذلك : ٠,١ ع أو 0.1 n. هذا وتحسب العيارية فى التحليل الحجمى بدقة مماثلة للدقة المطلوبة عند تعيين العيار ، أى تصل الدقة إلى أربعة أرقام معنوية .

فمثلا ، عندما يطلب التعبير عن تركيز المحلول القياسى ذى العيار $T_{H_2SO_4} = 0.004912$ g/ml بالعيارية $N_{H_2SO_4}$ تجرى العملية بالشكل التالى :

$$N_{H_2SO_4} = \frac{T_{H_2SO_4} \times 1000}{E_{H_2SO_4}} = \frac{0.004912 \times 1000}{49.04} = 0.10017 \approx 0.1002\,n$$

وبطريقة مماثلة يمكن تحويل العيار $T_{H_2SO_4/NaOH}$ إلى عيارية محلول حمض الكبريتيك $N_{H_2SO_4}$:

$$N_{H_2SO_4} = \frac{T_{H_2SO_4/NaOH} \times 1000}{E_{NaOH}} = \frac{0.004006 \times 1000}{40.00} \approx 0.1002 \text{ n}$$

حساب نتائج التحليل بالعيارية : يحسب بهذه الطريقة تركيز المحلول المدروس مقدراً بالعيارية (مكافئ جرامى/ لتر) عندما يكون حجم المحلول المعاير معروفا . ويجرى الحساب استناداً إلى قاعدة التحليل الحجمى التى تنص على أن عيارية المحاليل تتناسب تناسباً عكسياً مع حجومها التى تتفاعل كلياً فيما بينها (انظر ص ١٢٠) .

ويطبق قانون المكافئات عندما يكون حجم المحلول المدروس مجهولاً .

لنفرض مثلاً أنه يلزم لمعايرة محلول من NaOH ٢٥,٥٠ ملل من محلول H_2SO_4 ذى التركيز ٠,١٠٠٢ ع . فاذا كان اللتر من محلول H_2SO_4 يحوى ٠,١٠٠٢ مكافئاً جرامياً من H_2SO_4 فان الـ ٢٥,٥٠ ملل من هذا المحلول تحوى :

$$\frac{0.1002 \times 25.50}{1000} = 0.002555 \text{ g-equiv. } H_2SO_4$$

وبمقتضى ذلك ، يوجد فى المحلول المعاير عدد مماثل من المكافئات الجرامية من NaOH أى يوجد فى محلول NaOH :

$$0.002555 \times 40.00 = 0.1021 \text{ g NaOH}$$

هذا ويستعاض عن العمليتين الحسابيتين المذكورتين أعلاه بعملية واحدة حسب العلاقة التالية :

$$\frac{0.1002 \times 25.5 \times 40.00}{1000} = 0.1021 \text{ g NaOH}$$

معامل التصحيح : عند التعبير عن تركيز المحلول القياسى بالعيارية يستعمل على نطاق واسع ما يسمى بمعامل التصحيح أو ، اختصاراً ، التصحيح . ويرمز إلى هذا المعامل بالحرف K مع الإشارة إلى المادة القياسية ، مثال ذلك : $K_{H_2SO_4}$.

ويدل التصحيح على نسبة اختلاف عيارية المحلول المعنى عن العيارية التى تقارن بها ، أو بتعبير آخر ، فهو يدل على نسبة عيارية المحلول إلى العيارية المقارنة . وتقارن عادة عيارية المحلول القياسى بالعيارية المعبر عنها بقيمة مقربة : ٠,١ ، ٠,٢ ، ٠,٥ ، ٠,٠١ ، ٠,٠٢ ، ٠,٠٥ ، ... الخ . فمثلا ، يساوى K لمحلول H_2SO_4 ذى التركيز ٠,١٠٠٢ ع :

$$K_{H_2SO_4} = \frac{٠,١٠٠٢}{٠,١} = ١,٠٠٢ \text{ من } ٠,١ \text{ ع}$$

فإذا كان التصحيح أكبر من الواحد الصحيح ، دل ذلك على أن عيارية المحلول المعنى أكبر من العيارية التى تم بموجبها استخراج العيارية الأولى . وعندما يكون التصحيح أصغر من الواحد الصحيح يعنى ذلك أن عيارية المحلول أقل من العيارية المذكورة .

وعلى هذا الأساس ، يمكن التعبير عن تركيز المحاليل القياسية بطرائق مختلفة . وعلى المحلل الكيميائى أن يختار فى كل حالة التركيز الذى يسهل ويسرع عملية الحساب .

وفى المخابر الصناعية يعبر غالبا عن تركيز المحاليل القياسية بعيار المادة المدروسة أو بمعامل التصحيح .

الباب الثالث

طرائق الأكسدة والاختزال

أ ـ الأسس النظرية لقواعد الأكسدة والاختزال

بند ١ ـ تصنيف طرائق الأكسدة والاختزال

تقوم طرائق الأكسدة والاختزال فى التحليل الحجمى على استخدام تفاعلات الأكسدة والاختزال . أما المحاليل القياسية المستخدمة فى هذه الطرائق فهى محاليل المؤكسدات أو المختزلات .

وقد تعتمد هذه الطرائق على الأكسدة بالبرمنجنات أو باليود أو بالكرومات .. الخ .

جهود الأكسدة والاختزال (oxidation-reduction potentials) : يعبر كميا عن شدة عملية الأكسدة والاختزال بالفرق بين جهود الأكسدة والاختزال (بالفلطات) للجمل المتفاعلة فيما بينها .

ويسمى جهد الأكسدة والاختزال للجملة ، المقاس عندما تكون تراكيز (أو بتعبير أدق فاعليات) أيونات الشكلين المؤكسد والمختزل مساوية الواحد الصحيح بجهد الأكسدة والاختزال العادى (القياسى) للجملة .

وكما أشرنا آنفا (انظر الجزء الأول «التحليل الكيفى» الباب الرابع ، بند ١٤) ، فإن معادلة نرنست تعبر عن علاقة جهد الأكسدة والاختزال للجملة بتركيز أيونات الشكلين المؤكسد والمختزل :

$$E = E_0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

حيث [Ox] و[Red] تركيز أيونات الشكلين المؤكسد والمختزل للجملة ،

n ــ عدد الألكترونات المكتسبة (أو المفقودة) عند تحول الشكل المؤكسد إلى شكل مختزل (أو العكس).

ومن الواضح أنه إذا كان التركيزان [Ox] و [Red] متساويين ، أصبح الحد الثانى من الطرف الأيمن للمعادلة مساوياً الصفر ، ويكون عندئذ $E = E_0$ ، أى أن جهد الأكسدة والاختزال للجملة يساوى جهدها القياسى .

ب ــ المعايرة بالبرمنجنات

بند ٢ ــ تحضير محلول البرمنجنات

إن المعايرة بالبرمنجنات طريقة من طرائق التحليل الحجمى يكون المحلول الرئيسى فيها هو محلول برمنجنات البوتاسيوم $KMnO_4$.

الخواص المؤكسدة للبرمنجنات : تستطيع الأيونات MnO_4^- أن تكتسب عدداً مختلفاً من الألكترونات وذلك تبعا للظروف التى يجرى فيها تفاعل الأكسدة والاختزال . ويمكن توضيح ذلك بالمخطط التالى :

المؤكسد	الوسط	ناتج الاختزال	التكافؤ		عدد الالكترونات المكتسبة	مكافئ التأكسد
			فى الشكل المؤكسد	فى الشكل المختزل		
MnO_4^-	حمضى	Mn^{2+}	7	2	5	$E = \frac{M}{5}$
	محايد	MnO_2	7	4	3	$E = \frac{M}{3}$
	قلوى	MnO_4^{2-}	7	6	1	$E = M$

تجرى الأكسدة بالبرمنجنات للأغراض التحليلية فى وسط حمضى غالبا . ولهذا ، فإن المعادلة الأساسية للمعايرة بالبرمنجنات هى :

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

يساوى الجهد القياسى لهذه الجملة + ١,٥٢ فلط . وهو أكبر بكثير من الجهود القياسية للجمل الأخرى . ولهذا تتمتع البرمنجنات فى وسط حمضى بخواص مؤكسدة قوية ، وبإمكانها أكسدة العديد من المواد .

وتحسب قيمة المكافئ الجرامى للمؤكسد (أو المختزل) بتقسيم وزنه الجزيئى على عدد الألكترونات التى يكتسبها (أو يمنحها) فى التفاعل الكيميائى المعنى * . وبناء على ذلك ، يساوى المكافئ الجرامى لبرمنجنات البوتاسيوم فى وسط حمضى :

$$\frac{M}{5} = \frac{158.04}{5} = 31.608 \text{ g}$$

وفى المخابر تستعمل البرمنجنات على شكل محاليل مختلفة التركيز . وأكثرها استعمالا محلول البرمنجنات ذو التركيز ٠,١ ع ، علماً بأنه تستعمل فى بعض الحالات محاليل أخرى تركيزها ٠,٠١ ع و ٠,٠٥ ع و ٠,٢ ع .

المحاليل القياسية : تقسم جميع المحاليل القياسية فى التحليل الحجمى إلى نوعين : (١) محاليل محضرة و (٢) محاليل معينة .

يعرف المحلول المحضر بأنه المحلول الذى يعرف تركيزه الدقيق بنتيجة تحضيره . ولتحضير هذا المحلول تذاب وزنة دقيقة من المادة فى حجم معين من المذيب . ويساوى عيار هذا المحلول عندئذ كتلة الوزنة مقسومة على حجم الدورق الذى حضر فيه المحلول .

ويجب أن يتوفر الشرطان التاليان فى المواد التى تصلح للحصول على محاليل محضرة :

١ ــ تركيب كيميائى معين ينعكس فى صيغة دقيقة .

٢ ــ عدم تغير تركيبها أثناء تحضير المحلول .

ولا تصلح للمحاليل المحضرة المواد التى تكون بلورات مائية ذات عدد مختلف من جزيئات الماء والمواد الاسترطابية والمواد التى تتفكك بسهولة بتأثير الجو والمواد

* لاستيعاب مواد هذا الباب جيداً ، ينصح بحل مسائل الباب الثالث من كتاب أ . ياروسلافتسيف « مجموعة مسائل وتمارين فى الكيمياء التحليلية » .

المتطايرة والتى تتفاعل بسرعة مع ثانى أكسيد الكربون أو أكسيجين الهواء (أى جميع المواد التى تتميز بعدم ثبات تركيبها) . وعلاوة على ذلك ، فإن محاليل غالبية المواد الكيميائية تتغير مع الزمن بشكل أو بآخر ، ولهذا نضطر عادة إلى الاستعانة بالمحاليل المعينة التى تحضر على النحو التالى : يحضر فى البداية محلول ذو تركيز تقريبى ثم يعين تركيزه الدقيق عن طريق قياس الحجم المستهلك من هذا المحلول فى معايرة كمية معروفة بدقة من مادة أخرى تتفاعل كليا مع المادة المكونة للمحلول المعين . وتسمى المادة التى يتعين بموجبها عيار المحلول القياسى بالمادة الأصلية . وهذه المواد الأصلية يجب أن تلبى جميع الشروط الواجب توفرها فى المواد المخصصة للمحاليل المحضرة .

تحضير محلول من $KMnO_4$ تركيزه ٠,١ ع تقريبا : تحتوى عادة برمنجنات البوتاسيوم المستخدمة فى تحضير محلول من $KMnO_4$ على عدد من الشوائب تحتل الجزء الأكبر منها مركبات المنجنيز الرباعى التكافؤ . وعلاوة على ذلك تختزل $KMnO_4$ فى الأيام الأولى من تحضير المحلول بشوائب المواد العضوية التى توجد حتى فى الماء المقطر . وبنتيجة ذلك يتغير تركيز محلول $KMnO_4$ أثناء حفظه . ولهذا السبب ، يحضر فى أول الأمر محلول قياسى ذو تركيز قريب من التركيز المطلوب وهو عادة ٠,١ ع .

حساب الوزنة : لتحضير محلول من $KMnO_4$ تركيزه ٠,١ ع تحسب أولا كمية الملح اللازمة لذلك . ولا بد عند تحضير أى محلول من معرفة تركيز وحجم المحلول اللازم وكذلك المكافئ الجرامى للمادة القياسية .

ففى حالتنا هذه يساوى التركيز المطلوب ٠,١ ع . أما الحجم فيحدد ، عادة ، حسب الحاجة إليه (على ألا يقل عن ٠,٥ لتر) .

تحسب الوزنة من التناسب التالى :

١ لتر من محلول تركيزه ١ ع	٣١,٦ جم $KMnO_4$
١ لتر من محلول تركيزه ٠,١ ع	٣,١٦ جم $KMnO_4$
٠,٥ لتر من محلول تركيزه ٠,١ ع	m جم $KMnO_4$

ومن هنا تساوى وزنة $KMnO_4$

$$m = E_{KMnO_4} NV = 31.6 \times 0.1 \times 0.5 \approx 1.58 \text{ g}$$

يحضر فى أول الأمر محلول ذو عيارية تقريبية فقط ولهذا فلا داعى لإجراء حسابات دقيقة ووزن العينة وزناً دقيقاً أيضاً .

إذابة برمنجنات البوتاسيوم : توضع $KMnO_4$ على زجاجة ساعة وتوزن الكمية اللازمة منها على ميزان كيميائى تكنيكى ، وعندما تكون البرمنجنات الأصلية على شكل بلورات كبيرة فإنها تسحق مسبقا فى هاون من البورسلين .

يؤخذ كأس سعته ٥٠٠ ملل وتذاب فيه وزنة $KMnO_4$ فى ١٠٠ ملل من ماء مقطر تم غليه وتبريده مسبقا . يترك المحلول ليستقر نوعا ما ثم يبان فى زجاجة نظيفة ومغسولة بالماء المقطر .

يسكب فى الكأس مرة ثانية ١٠٠ ملل من الماء ويبان المحلول بعدئذ فى الزجاجة . تكرر هذه العملية إلى أن تستهلك كل كمية الماء اللازمة . ويبقى عادة فى قعر الكأس قليل من الراسب MnO_2 الذى لا يذوب فى الماء . هذا ويحرك جيدا المحلول الموجود فى الزجاجة بعد كل عملية إبانة .

يحتفظ بهذا المحلول أسبوعاً على الأقل . فخلال هذه الفترة تكون البرمنجنات قد أكسدت جميع الشوائب العضوية الموجودة فى الماء . أما ثانى أكسيد المنجنيز MnO_2 المتكون من جراء الاختزال الجزئى للبرمنجنات ، فيترسب فى قعر الزجاجة .

ومن المستحسن أن يحضر محلول $KMnO_4$ أثناء القيام بعمليات التحليل الوزنى وذلك كى تتاح للراسب إمكانية الاستقرار جيداً فى قعر الزجاجة . فمثل هذا المحلول المستقر جيدا لا يغير من عياره عمليا خلال عدة شهور .

يفصل محلول $KMnO_4$ عن الراسب بعد استقراره فترة طويلة ويشرع عندئذ فى تعيين عياره .

المواد الأصلية اللازمة لتعيين العيار : يجب أن يكون المحلول ذو التركيز المعروف بدقة والذى يتم بموجبه تعيين العيار (المحلول الأصلى) محلولاً محضراً أي تم الحصول

عليه بإذابة وزنة دقيقة من المادة الأصلية فى دورق حجمى . والهدف من ذلك هو جعل الخطأ المرتكب أثناء تنفيذ هذا العمل أقل ما يمكن .

ويجب أن تتمتع المادة الأصلية اللازمة لتعيين عيار محلول $KMnO_4$ بالمواصفات التالية :

١ ـ يجب أن تتفاعل كليا مع $KMnO_4$ ، أضف إلى ذلك أن الفرق بين جهدى الأكسدة والاختزال للجملتين المتفاعلتين يجب أن يكون كبيراً .

٢ ـ أن يكون التركيب الكيميائى لهذه المادة معلوماً ومعبراً عنه بصيغة دقيقة .

٣ ـ يجب أن تكون المادة ثابتة .

٤ ـ يجب أن تكون لحظة انتهاء التفاعل بين هذه المادة و$KMnO_4$ واضحة بشكل جيد .

وتنطبق جميع هذه الشروط على كل من أكسالات الأمونيوم $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ وأكسالات الصوديوم $Na_2C_2O_4$ بينما تنطبق إلى حد ما على حمض الأكساليك $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

تفاعل برمنجنات البوتاسيوم مع حمض الأكساليك : يتم هذا التفاعل حسب المعادلة التالية :

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 10CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

ويتعين الفرق بين جهدى الأكسدة والاختزال لهذا التفاعل بطرح الجهد القياسى للجملة $2CO_2/C_2O_4^{2-}$ $(-0.49\,V)$ من الجهد القياسى للجملة MnO_4^-/Mn^{2+} $(+1.52V)$:

$$+\ 1.52 - (-0.49) = 2.01\ V$$

وتدل هذه القيمة الكبيرة لفرق الجهود على أن التفاعل يجرى بسرعة كافية .

وتجدر الإشارة إلى أن المعادلة الكيميائية المذكورة تعكس فقط الحالتين الابتدائية والنهائية للجملة . أما سير العملية بالفعل ، فقضية أكثر تعقيداً من ذلك .

تؤثر الأيؤنات Mn^{2+} تأثيراً حفزيا على سرعة هذا التفاعل . فهو يجرى ببطء شديد ما دامت هذه الأيونات غير موجودة فى المحلول ، أو ما دامت كميتها فيه لا تزال قليلة بعد . ويتعجل سير التفاعل كلما ازداد تجمع الأيونات Mn^{2+} لدرجة أنه يتم فى لحظة تقريبا .

إن جميع منتجات هذا التفاعل عديمة اللون بينما يكون محلول $KMnO_4$ أحمر بنفسجيا . ولهذا يزول لون محلول البرمنجنات المضاف أثناء سير التفاعل . وإذا أضيفت إلى محلول حمضى من حمض الأكساليك ٢ ـ ٣ نقاط من محلول $KMnO_4$ تلون فوراً المحلول العديم اللون بلون وردى ، الأمر الذى يدل على وجود كمية من $KMnO_4$ لم تتفاعل بعد . ويتضح مدى بطء سرعة التفاعل فى البداية من أن اللون المذكور لا يزول إلا بعد مرور بضع دقائق فقط . ويصبح زوال لون المحلول بعد إضافة نقاط أخرى من محلول برمنجنات البوتاسيوم أسرع فأسرع ثم يزول فوراً فى نهاية الأمر .

اختيار المادة الأصلية : يجب التأكد من نقاوة المادة الأصلية المختارة مهما كان نوعها . فاذا تبين أنها غير نقية إلى حد كاف وجب إعادة تبلورها قبل البدء بالعمل .

تعتبر أكسالات الصوديوم $Na_2C_2O_4$ أفضل مادة من المواد الأصلية المذكورة أعلاه . فهى تتبلور بدون أن تمتص جزيئات من الماء ، وهى ليست استرطابية ويمكن بعد إعادة تبلورها أن تجفف فى خزانة التجفيف عند الدرجة ١٠٥° م . ولا تتفكك $Na_2C_2O_4$ إلا عند درجة حرارة أعلى من الدرجة ٢٤٠° م . أما العيب الوحيد لهذه المادة ، فهى ذوبانيتها الضعيفة نسبيا (٣,٧ جم فى ١٠٠ جم من الماء عند الدرجة ٢٠° م) .

لا يجوز تجفيف كل من حمض الأكساليك وأكسالات الأمونيوم فى خزانة التجفيف بعد إعادة تبلورهما وذلك لأنهما قد يفقدان عندئذ قسما من ماء التبلور . ويتم تجفيف كل من هاتين المادتين بأن تعصر بين ورقتى ترشيح ثم تنثر على ورقة أخرى مكونة عليها طبقة رفيعة حيث تترك لتجف . ويستمر التجفيف على هذا المنوال إلى أن تتوقف بلورات المادة من الالتصاق بساق زجاجية جافة أثناء تحريكها بها .

تفقد بلورات حمض الأكساليك المائية عند تجفيفها ماء التبلور بسهولة أكبر منها عند بلورات أكسالات الأمونيوم المائية ، ولهذا لا ينصح عادة باستخدامها كمادة أصلية .

بند ٣ ـ تقدير عيار محلول البرمنجنات

طرائق تقدير العيار : إن تقدير عيار أى محلول كان ، بما فى ذلك محلول البرمنجنات ، يتم على غرار القياسات التحليلية الحجمية الأخرى بطريقتين هما :

١ ـ طريقة الماصة ؛

٢ ـ طريقة الوزنات المنفصلة .

فعند تقدير العيار بطريقة الماصة تذاب وزنة المادة (الموزونة على ميزان تحليلى) فى كمية قليلة من الماء فى دورق حجمى ثم يكمل حجم المحلول بالماء حتى العلامة الكائنة على عنق الدورق . يؤخذ بالماصة قسم معين من هذا المحلول ويعاير بالمحلول المراد تقدير عياره . وعند استخدام طريقة الوزنات المنفصلة لا تذاب الوزنة فى دورق حجمى وإنما تذاب فى دورق مخروطى وفى حجم من الماء اختيارى ثم يعاير المحلول بأكمله .

تقدير العيار بطريقة الماصة

تحضير محلول أصلى من الأكسالات : لتحضير محلول أصلى من الأكسالات يجب ، قبل كل شيء ، حساب الوزنة اللازمة لذلك . ولهذا الغرض يحسب مكافىء الأكسالات بالطريقة العادية ثم يعين تركيز المحلول اعتماداً على القاعدة العامة المطبقة فى جميع طرائق التحليل الحجمى ، والتى تنص على أن تراكيز المحاليل المتفاعلة يجب أن تكون متساوية تقريباً . إذن ، فعندما يحضر محلول من البرمنجنات تركيزه قريب من ٠,١ ع ، فإن تركيز محلول الأكسالات يجب أن يكون قريباً من ٠,١ ع أيضاً .

إن اتباع هذه القاعدة يؤثر تأثيراً كبيراً على دقة نتيجة العمل . فلنفرض أن عيارية أحد المحلولين أكبر بعشر مرات من عيارية المحلول الآخر . عندئذٍ يلزم لمعايرة ١٠ ملل من محلول منهما ١ ملل فقط من المحلول الآخر . ولنفرض أيضاً أنه ارتكب لدى قياس هذين الحجمين خطأ قدره نقطة واحدة ، أى حوالى ٠,٠٤ ملل . عندئذ يكون الخطأ لدى قياس الحجم مساوياً :

فى حالة المحلول الأول :

10 ml	100 %
0.04 ml	x %

$$x = \frac{0.04 \times 100}{10} = 0.4\ \%$$

فى حالة المحلول الثانى :

1 ml	100 %
0.04 ml	x %

$$x = \frac{0.04 \times 100}{1} = 4\ \%$$

ولما كانت دقة النتيجة التى حصل عليها بمعالجة معطيات عدة قياسات ، تتعين بدقة القياس الأقل صواباً ، لذا تظهر نتيجة القياس فى مثالنا هذا غير دقيقة تماماً . ولهذا يجرى القياس دوماً فى التحليل الحجمى فى ظروف تبلغ فيها الحجوم المقاسة حوالى ٢٠ ــ ٢٥ ملل وتتساوى فيها تقريباً تراكيز المحاليل المتفاعلة .

حساب الوزنة : يتطلب تقدير عيار محلول البرمنجنات حجماً صغيراً من محلول الأكسالات يبلغ حوالى ١٠٠ ملل . إلا أنه يفضل تحضير ٢٥٠ ملل من هذا المحلول نظراً لأن الخطأ يقل عند قياس حجوم أكبر . وتكون النتيجة أفضل من ذلك فيما لو حضرت محاليل بحجوم كبيرة (٥٠٠ ــ ١٠٠٠ ملل) إلا أن ذلك يتطلب استهلاك كمية كبيرة من المادة .

تحسب وزنة أكسالات الأمونيوم اللازمة لتحضير ٢٥٠ ملل من محلول تركيزه ٠,١ ع تقريباً على غرار حساب وزنة الـ $KMnO_4$:

(عند التعبير عن الحجم باللترات) $m = ENV$

أو

(عند التعبير عن الحجم بالمليلترات) $m = \frac{ENV}{1000}$

$$E_{(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O} = 71.056 \approx 71$$

$$m = \frac{71 \times 0.1 \times 250}{1000} \approx 1.8 \text{ g}$$

وعملياً يجب أخذ وزنة أقل من هذه الوزنة بقليل أى حوالى ١,٦ ـ ١,٧ جم نظراً لأن إذابة الوزنة المحسوبة بدون تسخين تتطلب وقتاً طويلاً .

إذابـة الأكسالات : يحضر محلول الأكسالات على النحو التالى :

١ ـ يدخل فى فوهة دورق حجمى نظيف قمع صغير نظيف ذو ساق قصيرة .

٢ ـ توضع زجاجة ساعة على كفة ميزان كيميائى تكنيكى ويوزن عليها ١,٦ جم من المادة الأصلية المعاد تبلورها حديثاً (أكسالات الأمونيوم) .

٣ ـ توزن زجاجة الساعة مع الوزنة على ميزان تحليلى ثم تنقل الوزنة إلى الدورق الحجمى عن طريق القمع ويعاد وزن الزجاجة مع ما تبقى عليها من الوزنة . تدون جميع المعطيات فى دفتر المخبر .

٤ ـ يغسل القمع جيداً بتيار من الماء . وقبل رفع القمع يغسل سطح ساقه الخارجى فوق الدورق أيضاً . وعندما ينسد ساق القمع بالوزنة ويتوقف مرور الماء فيه تدفع الوزنة إلى الدورق بساق زجاجية قطرها ١,٥ ـ ٢ ملم ثم تشطف الساق بالماء بعدئذ . هذا ويجب أن يستهلك ١٠٠ ـ ١٥٠ ملل من الماء لشطف القمع .

٥ ـ يخض الدورق بحركة دائرية (ويراعى عندئذ ألا يصل المحلول إلى مستوى أعلى من علامة التدريج الموجودة فى عنق الدورق) حتى تذوب الوزنة كلياً .

٦ ـ يكمل حجم المحلول بالماء المقطر (من زجاجة الغسل أو زجاجة مزودة بصنبور تفريغ زجاجى) حتى يصل هلاله إلى مستوى أخفض من مستوى العلامة بـ ٠,٥ سم .

٧ ـ ينقط الماء بالماصة فى الدورق نقطة فنقطة حتى يمس القسم السفلى من هلال

السائل علامة التدريج . وهنا يجب اتباع القواعد المذكورة على الصفحتين ١٢٧ و ١٢٨ .

٨ ـ عندما تبقى نقاط من الماء على القسم الأعلى من علامة التدريج فى عنق الدورق ، فإنه يجب إزالتها بورقة ترشيح ملفوفة على شكل أنبوب . وبعد ذلك تسد فوهة الدورق بسدادة (يفضل استعمال دوارق ذات سداذات مسنفرة) .

٩ ـ يخلط المحلول بخض الدورق مدة ٣ ـ ٥ دقائق .

١٠ـ إذا حدث عند إكمال حجم المحلول أن وصل مستوى الماء إلى نقطة أعلى من علامة التدريج وجب إعادة العمل من جديد مبتدئين بغسل الدورق . وهذا ما يجب القيام به أيضاً عندما يحدث أن المحلول لم يحرك قبل أخذ عينة منه .

ملء السحاحة : تهيأ السحاحة كما هو مبين على الصفحة ١٣١، بعد الانتهاء من تحضير محلول المادة الأصلية . وتجدر الإشارة إلى أن البرمنجنات تؤكسد المطاط ، لذا لا يجوز فى هذه الحالة استعمال سحاحة ذات وصلة من المطاط . فالتعامل بجميع المحاليل المؤكسدة يجب أن يتم فقط فى سحاحات مزودة بصنبور زجاجى .

وفى حال استعمال السحاحة لأول مرة يجب اختبارها سلفاً (انظر ص١٤٣) وتعيين حجم النقطة منها (انظر ص١٣٣) .

تشطف جدران السحاحة المعدة للعمل بـ ٥ ـ ١٠ ملل من محلول البرمنجنات ويسمح لهذه الكمية بالمرور خلال الصنبور بحيث تمتلىء استطالة السحاحة الواقعة تحت الصنبور بمحلول البرمنجنات . وتعاد عملية الشطف بمحلول البرمنجنات مرة أو مرتين .

وإذا لم تشطف السحاحة المبللة بالماء بعد غسلها وملئت مباشرة بمحلول البرمنجنات ، فإن تركيز هذا المحلول سينخفض قليلاً من جراء الماء المتبقى فى السحاحة ، وسيختلف عندئذ هذا التركيز عن تركيز المحلول الأصلى الموجود فى الزجاجة .

وأخيراً تملأ السحاحة بمحلول البرمنجنات إلى نقطة أعلى قليلاً من تدريجة الصفر وتسد فوهتها العليا بسدادة .

وعند تقدير عيار محلول البرمنجنات تجرى المعايرة «من المختزل إلى المؤكسد» أى تسكب فى الدورق أولاً كمية معلومة من محلول الأكسالات ثم يضاف إليها من السحاحة محلول البرمنجنات . وبمقتضى ذلك تؤخذ ثلاثة دوارق مخروطية وينقل إلى كل منها بالماصة من الدورق الحجمى ٢٠ أو ٢٥ ملل من محلول الأكسالات الجاهز . ولتحقيق ذلك تغمر الفتحة الضيقة للماصة النظيفة فى محلول الأكسالات الموجود فى الدورق الحجمى ويشفط قليل من هذا المحلول يكفى لملء نصف السحاحة تقريبًا . تغلق الفتحة العلوية للماصة بالسبابة وتقلب الماصة رأسا على عقب وباتجاهات مختلفة بغية شطف جدرانها بالمحلول ، ثم يطرح محلول الغسل هذا جانبًا . وبعد ذلك تنقل بهذه الماصة من الدورق الحجمى إلى الدوارق المخروطية المعدة للعمل ، الكمية المذكورة أعلاه من محلول الأكسالات .

هذا ويجب التأكد من حجم الماصة قبل استعمالها .

وبعد نقل محلول الأكسالات إلى الدوارق ينبغى تحقيق الشروط التى يجرى عندها التفاعل بين الأكسالات والبرمنجنات كلياً : فالشرط الأول هو أن يكون وسط التفاعل حمضياً ، أما الشرط الثانى فهو أن تكون درجة حرارة المحلول المعاير حوالى ٦٠° م .

وكما تدل التجربة ، فان حمضية المحلول المعاير يجب ألا تقل عن ٠,٥ ع . أما وجود فائض قليل من الحمض فلن يسىء إلى تفاعل أكسدة الأكسالات . ولتحضير تركيز كهذا يجب أخذ ١٠ ملل من محلول حمض الكبريتيك ذى التركيز ٤ ع لكل ٢٥ ملل من محلول الأكسالات ذى التركيز ٠,١ ع . ففى هذه الحالة يصبح التركيز فى نهاية المعايرة مساويا :

$$\frac{4 \times 10}{60} \approx 0.7 \text{ n}$$

حيث يرمز الرقم ٦٠ إلى الحجم الكلى للمحلول فى نهاية المعايرة (٢٥ ملل من كل من محلولى الأكسالات والبرمنجنات و ١٠ ملل من الحمض) .

ويجب الانتباه لدى إجراء المعايرة بالبرمنجنات إلى أن هذه الأخيرة تتفكك مطلقة الأكسيجين بسهولة نسبية عند تسخينها بشدة فى المحاليل الحمضية التي يزيد

تركيزها عن ٠,٠٥ ع وفى وجود الأيونات Mn^{2+} (ووجود MnO_2 أيضا) التى تتجمع أثناء عملية اختزال البرمنجنات ، ويؤدى ذلك إلى تغير كبير فى قيمة العيار . ولهذا ينبغى التأكد من عيار البرمنجنات دورياً .

تقاس الكمية اللازمة من حمض الكبريتيك فى أسطوانة مدرجة ثم تسكب فى آن واحد فى الدوارق الثلاثة . وبعد ذلك يسخن أحد الدوارق حتى الدرجة ٦٠° م تقريبا . وهنا لا ينصح بغلى المحلول نظرًا لأن حمض الأكساليك يتفكك جزئيا عندئذ .

تثبيت مستوى المحلول فى السحاحة عند تدريجة الصفر : يثبت مستوى محلول البرمنجنات فى السحاحة عند تدريجة الصفر بينما يسخن محلول الأكسالات فى الدورق . ويتم ذلك بتنقيط محلول البرمنجنات من السحاحة فى وعاء يوضع تحتها ويتابع التنقيط إلى أن ينطبق مستوى المحلول على تدريجة الصفر . ولما كان محلول البرمنجنات ملوناً فإن وضع مستوى السائل عند تدريجة الصفر وكذلك قراءة التدريجات لا تتعين بتقعر هلال السائل وإنما بحافة المحلول العلوية .

معايرة الأكسالات : يوضع الدورق الحاوى على محلول الأكسالات المحمض والساخن تحت السحاحة بحيث يدخل طرفها السفلى فى عنق الدورق بمقدار ١ سم تقريبا . ولمراقبة تغير لون المحلول بصورة جيدة توضع تحت الدورق ورقة بيضاء .

تجرى المعايرة الأولى بسرعة حيث تسح من السحاحة دفعات من المحلول حجم كل منها ١ ملل . ويسمح بذلك نظراً لأن الحجم اللازم من محلول البرمنجنات غير معلوم فى أول الأمر كما أن إضافة حجم كبير من المحلول نقطة فنقطة يستغرق وقتاً طويلاً .

يبرد المحلول الموجود فى الدورق بسرعة عند إضافة محلول البرمنجنات البارد أثناء المعايرة . ولهذا يسخن الدورق كلما برد . فيسخن عادة المحلول المعاير مرتين فى بداية ونهاية المعايرة . وتوقف المعايرة عندما يتلون المحلول فى الدورق من جراء إضافة دفعة من محلول البرمنجنات ولا يزول التلوين . يسجل الحجم المستهلك من محلول البرمنجنات فى دفتر المخبر مع الإشارة إلى أن هذا الحجم أكبر من الحجم الحقيقى اللازم للمعايرة .

وتدل المعايرة الأولى السريعة على الحجم التقريبي من محلول البرمنجنات اللازم للمعايرة .

وبعد الانتهاء من المعايرة الأولى يسخن محلول الأكسالات فى الدورق الثانى وتملأ السحاحة بمحلول البرمنجنات حتى تدريجة الصفر .

وفى المعايرة الثانية يسح المحلول من السحاحة بسرعة بحيث يتساقط فى الدورق على شكل نقاط منفصلة . فاذا دلت المعايرة الأولى ، مثلاً ، على أن المحلول الموجود فى الدورق قد بقى عديم اللون بعد إضافة ٢٣ ملل من البرمنجنات ثم تلون بعد إضافة المليلتر الرابع والعشرين ، فان المعايرة الثانية تجرى بسرعة حتى الحجم ٢٣ ملل . وبعد ذلك يسخن الدورق من جديد ثم تتابع المعايرة حيث يضاف محلول البرمنجنات نقطة فنقطة . وبعد إضافة كل نقطة يخض الدورق بحركة دائرية دون رفعه عن الطاولة ولا تضاف النقطة التالية إلا بعد زوال لون المحلول المعاير تماما .

وإذا علقت على جدران الدورق الداخلية نقاط من محلول البرمنجنات وجب دفعها إلى المحلول بتيار من الماء المقطر الساخن من زجاجة الغسل . وهنا يجب أن ندرك تماما أن إضافة الماء المقطر للمحلول المعاير لن يؤثر على الكمية اللازمة من محلول البرمنجنات . فبالرغم من أن تركيز الأكسالات سينخفض من جراء التخفيف ، إلا أن الكمية الوزنية منه لن تتغير ، وبالتالى ، فإن كمية البرمنجنات اللازمة للمعايرة ستبقى على حالها .

ولدى إجراء المعايرة يجب أن تتقن جيدا عملية غلق صنبور السحاحة فى اللحظة التى تنفصل عندها النقطة عن فوهة السحاحة . والغرض من ذلك هو منع النقطة التالية من البقاء عالقة على فوهة السحاحة ، حيث يكون حجمها قد دخل فى حساب الحجم الكلى المقروء على السحاحة .

ويحتاج الأمر فى بعض الحالات إلى إضافة نصف نقطة من السحاحة فلتحقيق ذلك يفتح الصنبور قليلاً بحيث تعلق على فوهة السحاحة نقطة غير مكتملة ثم يغلق الصنبور وتنقل هذه النقطة إلى الجدار الداخلى لعنق الدورق حيث تجرف من هناك إلى المحلول بتيار من الماء المقطر .

تنهى المعايرة فى اللحظة التى يتلون فيها المحلول فى الدورق بلون وردى باهت . ويقرأ الحجم فوراً على السحاحة . وإذا جرت المعايرة ، لسبب ما ، بسرعة حتى النهاية فإنه يجب قبل القراءة وتعيين الحجم الانتظار مدة ٣٠ ثانية كى يسيل المحلول على جدران السحاحة فيرتفع مستواه قليلاً .

ولضمان عدم تكرار المعايرة وتفادى فساد المحلول وضياع الوقت سدى يفضل أن تغمس فى المحلول المعاير ماصة كروية (انظر الشكل ٤٣ ، ب ، جـ) مما يساعد على إجراء المعايرة بسرعة أكبر . فعندما يتلون المحلول فى الدورق بلون ثابت ترفع الماصة عدة مرات فوق سطح المحلول ويترك السائل الموجود فيها يسيل بأكمله ، فيزول لون المحلول . وتنهى عملية المعايرة بإضافة البرمنجنات نقطة فنقطة بعد رفع الماصة . ويمكن تطبيق هذه الوسيلة فى طرائق المعايرة الأخرى أيضاً .

قراءة الحجم على السحاحة : يراعى أن تصل دقة القراءة إلى أجزاء من المئة من المليلتر علماً بأن الأجزاء المئوية تقرأ بالعين المجردة .

ويجب التقيد أثناء القراءة بالقاعدة التالية وهى أن عين الناظر لحظة القراءة يجب أن تقع فى مستوى المحلول فى السحاحة (انظر الشكل ٦١) .

وإذا نظر إلى المحلول من الأسفل إلى الأعلى لحظة تثبيت مستواه عند تدريجة الصفر ثم تمت القراءة بوضع صحيح للعين فى نهاية المعايرة حيث ينخفض مستوى المحلول فى السحاحة ، فإنه قد يرتكب خطأ فادح فى حساب حجم السائل عندئذ .

بعد معايرة المحلول فى الدورق الثانى ، يعاير بطريقة مماثلة تماماً فى الدورقين الثالث والرابع . فإذا اختلفت نتائج هذه المعايرات بعضها عن البعض ببضعة أجزاء مئوية من المليلتر اعتبرت المعايرة منتهية ويشرع بعدئذ فى الحساب حيث يؤخذ متوسط القيم الثلاث الأخيرة .

وغالباً ما تختلف نتائج المعايرة بعضها عن البعض بأكثر من ٠,٠٥ ملل . فى هذه الحالة تنقل بالماصة إلى دورق نظيف عينة خامسة من محلول الأكسالات وتعاير مرة أخرى . وتكرر هذه العملية حتى الحصول على ثلاث نتائج لا يزيد الاختلاف فيما بينها عن ٠,٠٥ ملل .

حساب العيار : لنفرض أنه تم الحصول من معايرة العينات الخمس من محلول الأكسالات على النتائج التالية :

المعايرة الأولى	٢٤ ملل (غير دقيقة)
المعايرة الثانية	٢٣.٤٥ ملل
المعايرة الثالثة	٢٣.٢٥ ملل (تحذف)
المعايرة الرابعة	٢٣.٥٠ ملل
المعايرة الخامسة	٢٣.٤٧ ملل

يساوى مجموع المعايرات الثانية والرابعة والخامسة ٧٠,٤٢ ملل والقيمة المتوسطة لها هى ٧٠,٤٢ : ٣ = ٢٣,٤٧ ملل . ويحسب العيار بناء على هذه القيمة المتوسطة ، أما نتيجتا المعايرتين الأولى والثالثة فتهملان ولا تدخلان فى عملية الحساب .

يعين أولاً تركيز المحلول المحضر من الأكسالات ثم يحسب تركيز محلول البرمنجنات من نتيجة معايرة محلول الأكسالات به . هذا وتلصق على زجاجة المحلول المحضر بطاقة يذكر فيها نوع المحلول وقيم N و T و K العائدة له وتاريخ تحضيره واسم المحضر.

مثال ١ : لتقدير عيار محلول من البرمنجنات ، أخذت وزنة قدرها ١,٦٥٤٠ جم من $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ وأذيبت فى دورق حجمى سعته ٢٥٠ ملل . ولقد لزم لمعايرة ٢٥ ملل من هذا المحلول ٢٣,٨٥ ملل من محلول البرمنجنات المذكور . احسب تركيز محلول البرمنجنات .

لتعيين عيار محلول الأكسالات يجب تقسيم قيمة وزنة الأكسالات على الحجم المذابة فيه :

$$T_{(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O} = \frac{1.6540}{250}$$

ولإيجاد عيارية (نظامية) هذا المحلول يجب ضرب عياره فى ١٠٠٠ (وهذا يدل على عدد جرامات المادة الموجودة فى لتر من المحلول) ثم تقسيم الناتج على المكافىء الجرامى لهذه المادة :

$$N_{(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O} = \frac{T_{(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O} \times 1000}{71.06} = \frac{1.6540}{250} \times \frac{1000}{71.06} = \frac{1.6540 \times 4}{71.06} = 0.09311$$

أما عيارية محلول البرمنجنات فتحسب اعتماداً على العلاقة بين عيارية وحجم كل من هذين المحلولين :

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

ويكون فى مثالنا هذا :

$$\frac{N_{(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O}}{N_{KMnO_4}} = \frac{V_{KMnO_4}}{V_{(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O}} \quad ; \quad \frac{0.09311}{N_{KMnO_4}} = \frac{23.85}{25}$$

وعوضاً عن علاقة التناسب المذكورة أعلاه يمكن للغرض نفسه الاستعانة بالمساواة الناتجة منها :

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

ويكون فى حالة مثالنا :

$$0.09311 \times 25 = N_{KMnO_4} \times 23.85$$

ومنه :

$$N_{KMnO_4} = \frac{0.09311 \times 25}{23.85} = 0.09757$$

ونحسب الآن كلا من معامل التصحيح وعيار المحلول :

$$K_{KMnO_4} = \frac{0.09757}{0.1} = 0.9757 \rightarrow 0.1 \text{ n}$$

$$T_{KMnO_4} = \frac{0.9757 \times 0.1 \times E_{KMnO_4}}{1000} = \frac{0.9757 \times 31.61 \times 0.1}{1000} =$$

$$= 0.003084 \text{ g/ml}$$

تقدير العيار بطريقة الوزنات المنفصلة

يمكن تقدير عيار محلول $KMnO_4$ بطريقة الوزنات المنفصلة أيضا ، وتتلخص هذه الطريقة فى إذابة الوزنة ليس فى دورق حجمى ، وإنما فى دورق مخروطى ،

وفى حجم اختيارى من الماء ثم معايرة هذا الحجم بأكمله . والوزنة فى هذه الحالة يجب أن تساوى تقريبا كتلة تلك الكمية من المادة التى تؤخذ للمعايرة فى الطريقة السابقة أى ٠,١ من الوزنة المذابة فى دورق حجمى سعته ٢٥٠ ملل .

مثال ٢ : احسب الوزنة التقريبية من أكسالات الصوديوم اللازمة لتقدير عيار محلول من البرمنجنات تركيزه ٠,٠٥ ع وذلك بطريقة الوزنات المنفصلة علما بأنه يلزم لمعايرتها حوالى ٢٥ ملل من محلول $KMnO_4$.

بما أن ٢٥ ملل من محلول $KMnO_4$ ذى التركيز ٠,٠٥ ع تكافئ ٢٥ ملل من محلول $Na_2C_2O_4$ ذى التركيز ٠,٠٥ ع ، لذا يكون :

$$m = \frac{E_{Na_2C_2O_4} \times 0.05 \times 25}{1000} = \frac{67 \times 0.05 \times 25}{1000} \approx 0.08 \text{ g}$$

طريقة المعايرة : من الطبيعى فى العمل التجريبى ألا يكون المرء واثقاً من صحة نتيجة تعطيها معايرة وزنة واحدة فقط . ولهذا تؤخذ دوما عدة وزنات من المادة الأصلية (٣ ـ ٤ وزنات) ، أو كما يقال ، «سلسلة من الوزنات» .

وبموجب هذه الطريقة توضع ثلاث وزنات موزونة على ميزان تحليلى فى ثلاثة دوارق مخروطية مرقمة سعة كل منها ٢٥٠ ملل .

وللإسراع فى عملية الوزن يستخدم هنا أنبوب اختبار ذو سدادة مسنفرة (انظر الشكل ٢) بدلا من زجاجة ساعة. فتوزن فيه أولا على ميزان كيميائى تكنيكى كمية المادة اللازمة للوزنات الثلاث ثم يوزن الأنبوب نفسه على ميزان تحليلى . وبعد ذلك يفرغ فى الدورق ذى الرقم ١ حوالى $\frac{1}{3}$ الوزنة (التقدير بالعين) ثم يوزن الأنبوب من جديد . وتكون عندئذ كتلة الوزنة فى الدورق رقم ١ مساوية الفرق بين الوزنين الأول والثانى . وبطريقة مماثلة تفرز الوزنة الثانية ثم الثالثة . وفى هذه الطريقة تؤخذ الوزنات الثلاث بعد إجراء أربع عمليات وزن وليس ست عمليات كما هو مألوف .

يضاف فى كل دورق ٥٠ ـ ١٠٠ ملل من الماء و ١٠ ملل من محلول H_2SO_4 ذى التركيز ٢ ع .

وتجرى المعايرة كما فى الحالة الأولى ، ولكن يبدأ بمعايرة أصغر وزنة بين الوزنات ثم تعاير الوزنة الأكبر فالأكبر. وهذا الترتيب مريح جدا نظراً لأنه عند معايرة الوزنة التالية يمكن أن يضاف بسرعة وبدفعة واحدة حجم من محلول البرمنجنات يعادل الحجم المستهلك فى معايرة الوزنة السابقة ، ثم تتابع المعايرة بعد ذلك ببطء وحذر.

حساب العيار : عند تطبيق طريقة الوزنات المنفصلة يختلف حساب العيار قليلا عما هو عليه سابقا وذلك لأن القيم المعلومة فى هذه الحالة هى الحجم المستهلك من محلول البرمنجنات وكتلة وزنة الأكسالات . ولهذا لا تستخدم هنا نسبة الحجوم وإنما تستخدم نسبة المكافئات ، أى :

$$E_{Na_2C_2O_4} - E_{KMnO_4}$$

$$Na_2C_2O_4 \text{ وزنة } - x \text{ g } KMnO_4$$

$$x = \frac{Na_2C_2O_4 \text{ وزنة } \times E_{KMnO_4}}{E_{Na_2C_2O_4}} = a \text{ g}$$

$$T_{KMnO_4} = \frac{a}{V_{KMnO_4}}$$

مقارنة طريقتى تقدير العيار

لطريقتى تقدير العيار مزايا وعيوب . فطريقة الماصة أسرع من طريقة الوزنات المنفصلة نظراً لأن أخذ المحلول بالماصة يستغرق وقتا أقل بكثير منه أثناء وزن الوزنات المنفصلة . بيد أن استعمال أداتين حجميتين زائدتين (بالمقارنة مع الطريقة الثانية) ، هما الماصة والدورق الحجمى ، يخفض دقة نتيجة التحليل وبخاصة عندما يقوم بالعمل محلل كيميائى مبتدئ ذو خبرة قليلة . ولهذا ، فإن طريقة الوزنات المنفصلة ، التى لا تستخدم فيها الماصة ، أكثر دقة ، وبخاصة عند أخذ وزنات كبيرة تتطلب معايرتها حجوما كبيرة من المحلول القياسى .

بند ٤ ـ كيفية التسجيل فى دفتر المخبر

يتم ، بوجه عام ، تسجيل العمليات التحليلية الحجمية فى دفتر المخبر على غرار التسجيل المتبع فى التحليل الوزنى . ونورد أدناه نموذجاً لهذا التسجيل .

نموذج للتسجيل فى دفتر المخبر

العملية رقم-: تحضير المحلول الاصلى من $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$

I ـ سير العمل

تنقل كليا وزنة $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ الموزونة على ميزان تحليلى إلى دورق حجمى وتذاب فى الماء ، ثم يكمل حجم المحلول بالماء المقطر حتى علامة التدريج الظاهرة على عنق الدورق .

II ـ الحسابات التمهيدية

المعطيات الأصلية :

حجم الدورق الحجمى ٢٥٠ ملل .

$$E_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = 63.03$$

$$N_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = N_{KMnO_4} \approx 0.1$$

حساب قيمة الوزنة

$$m = \frac{63.03 \times 0.1 \times 250}{1000} \approx 1.6 \text{ g}$$

$$\begin{array}{r|l} 6.3 & 4 \\ -4 & 1.57 \approx 1.6 \\ 23 & \\ -20 & \\ 30 & \\ -28 & \end{array}$$

III ـ محضر التحليل

١ ـ كتلة الوزنة مقدرة على ميزان كيميائى تكنيكى ..... ١,٦ جم
٢ ـ كتلة زجاجة الساعة مع الوزنة مقدرة على ميزان تحليلى ١١,٨٤٩٢ جم
٣ ـ كتلة زجاجة الساعة مع بقايا الوزنة عليه .... ١٠,٢٣٨٤ جم
٤ ـ الوزنة .... ١,٦١٠٨ جم

IV ـ حساب النتيجة

حساب عيار محلول من $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$:

$$T_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = \frac{1.6108}{250} = 0.006445 \text{ g/ml}$$

حساب عيارية محلول $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$:

$$N_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = \frac{T \times 1000}{E_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}} =$$

$$= \frac{1.6108 \times 1000}{250 \times 63.03} = 0.1023$$

$\log 1.6108 = 0.2071$
$-\ \log 250 = 2.3979$

$\log x_1 = \bar{3}.8092$
$+\ \log 1000 = 3$

0.8092
$-\ \log 63.03 = 1.7995$

$\log x_2 = \bar{1}.0097$
$x_1 = 0.006445$
$x_2 = 0.1023$

العملية رقم ـ : تقدير عيار البرمنجنات

I ـ سير العمل

يحمض ٢٥ ملل من المحلول الأصلى لـ$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ بمحلول من حمض الكبريتيك تركيزه ٤ ع ويسخن المخلوط ثم يعاير بمحلول البرمنجنات المراد تقديره حتى ظهور لون وردى باهت .

معادلة التفاعل :

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 10CO_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

II ـ الحسابات التمهيدية

حساب الحجم اللازم من محلول H_2SO_4
تركيزH_2SO_4 : ٤ ع
تركيز الحمض فى المحلول المعاير : ٠,٥ ع
حجم المحلول فى الدورق فى نهاية المعايرة : ٦٠ ملل
ومنه :

$$0.5 = \frac{4 \times x}{60} \qquad x = \frac{0.5 \times 60}{4} = 7.5 \text{ ml}$$

تستهلك كمية قليلة من H_2SO_4 فى التفاعل مع الكواشف ، ولهذا يؤخذ حجم من محلول الحمض أكبر بقليل من الحجم المحسوب أعلاه : ١٠ ملل .

III ـ محضر التحليل

١ ـ حجم المحلول الأصلى $H_2C_2O_4$ .... ٢٥ ملل
٢ ـ حجم محلول البرمنجنات المستهلك فى المعايرة الأولى.... ٢٤ ملل
٣ ـ حجم محلول البرمنجنات المستهلك فى المعايرة الثانية .... ٢٤,١٢ ملل
٤ ـ حجم محلول البرمنجنات المستهلك فى المعايرة الثالثة .... ٢٤,١٧ ملل
٥ ـ حجم محلول البرمنجنات المستهلك فى المعايرة الرابعة.... ٢٤,١٥ ملل
٦ ـ الحجم المتوسط .... ٢٤,١٥ ملل

$$\log 0.1023 = \bar{1}.0097$$
$$+ \quad \log 25 = 1.3979$$
$$0.4076$$
$$- \quad \log 24.15 = 1.3829$$
$$\log x_1 = \bar{1}.0247$$
$$x_1 = 0.1058$$
$$\log 0.1058 = \bar{1}.0247$$
$$+ \quad \log 31.61 = 1.4998$$
$$0.5245$$
$$- \quad \log 1000 = 3$$
$$\log x_2 = \bar{3}.5245$$
$$x_2 = 0.003346$$

IV ـ حساب عيار محلول $KMnO_4$

المعطيات اللازمة :

$$E_{KMnO_4} = 31.61 \qquad \log E_{KMnO_4} = 1.4998$$

الحساب :

$$N_{KMnO_4} = \frac{0.1023 \times 25}{24.15} = 0.1058$$

$$K_{KMnO_4} = \frac{0.1058}{0.1} = 1.058 \longrightarrow 0.1\ n$$

$$T_{KMnO_4} = \frac{0.1058 \times 3161}{1000} = 0.003346\ g/ml$$

V ـ يومية التحليل

تم العمل بتاريخ : ـــ ١٩٧٩

واستغرق : ـــ ساعة .

بند ٥ ـ تقدير الأكسالات

ينقل كليا محلول الأكسالات المقدم من قبل الأستاذ أو المحضر إلى دورق حجمى ويخفف حتى علامة التدريج مع التحريك المستمر. وتنقل بالماصة إلى دوارق المعايرة حجوم معينة من المحلول حيث تعاير بمحلول البرمنجنات عند تلك الشروط المتبعة أثناء تقدير العيار.

تجرى المعايرة الأولى ، كما فى العمل السابق ، بسرعة ، أما المعايرات اللاحقة فتجرى بسرعة فى البداية ثم ببطء حيث يضاف محلول البرمنجنات فى نهاية المعايرة نقطة فنقطة. وفى كل مرة تضاف النقطة التالية بعد زوال لون المحلول تماماً.

وتنهى العملية بعد الحصول على نتائج ثلاث معايرات لا تختلف فيما بينها بأكثر من ٠,٠٥ ملل.

حساب نتيجة التقدير : يؤخذ متوسط القيم الثلاث التى لا تختلف بعضها عن بعض بأكثر من ٠,٠٥ ملل ثم يشرع فى عملية الحساب.

وبما أن التقدير قد تم بطريقة الماصة ، لذا يجرى الحساب على أساس العلاقة التناسبية العكسية بين عيارية وحجم المحاليل فى نقطة التكافؤ. ويكتب التناسب كما هو الحال أثناء حساب عيار محلول $KMnO_4$ (انظر ص ١٦٧) مع فارق واحد هو أن التركيز المعلوم هناك هو تركيز محلول الأكسالات والتركيز المجهول هو تركيز البرمنجنات ، أما فى هذه الحالة فيكون تركيز محلول الأكسالات مجهولاً.

بند ٦ ـ تحليل حمض الأكساليك التجارى

تذاب وزنة الحمض فى دورق حجمى. وتعاير أجزاء معينة من المحلول الناتج بمحلول البرمنجنات وتحسب نسبة الحمض بناء على المعطيات الحاصلة.

الحسابات التمهيدية : يجب أخذ وزنة من الحمض بحيث يتكون بعد اذابتها فى الدورق الحجمى محلول تركيزه ٠,١ ع تقريبا. وعندما يكون حجم الدورق ٢٥٠ ملل فإن وزنة $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ يجب أن تساوى :

$$m = \frac{E_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \times 0.1 \times 250}{1000} = \frac{63.03 \times 0.1 \times 250}{1000} \approx 1.6 \text{ g}$$

ويتم حساب كمية الحمض اللازمة للمعايرة كما هو الحال عند تقدير عيار محلول البرمنجنات .

التقدير بطريقة الماصة

توزن عينة حمض الأكسالات على زجاجة ساعة على ميزان كيميائى تكنيكى أولاً ثم على ميزان تحليلى . وتحسب الوزنة الدقيقة من الفرق بين وزنين للزجاجة أى قبل وبعد نقل الوزنة إلى الدورق الحجمى .

يغسل القمع الذى تنقل بواسطته الوزنة إلى الدورق غسلاً جيداً بالماء المقطر ثم يضاف الماء فى الدورق حتى علامة التدريج . وبعد تحريك المحلول جيداً تؤخذ منه بالماصة ثلاث عينات متساوية تسكب فى ثلاثة دوارق مخصصة للمعايرة . تحمض هذه العينات بكمية محسوبة من الحمض وتسخن ثم تعاير بالبرمنجنات .

حساب نتيجة التقدير : يختلف حساب النتيجة هنا عن الحساب السابق فى أنه لا يعطى فى النهاية الكمية الوزنية من حمض الأكساليك وإنما يعطى نسبة الحمض فى العينة ولهذا يجب فيها بعد ضرب القيمة الناتجة فى ١٠٠ ثم التقسيم على قيمة الوزنة .

مثال ١ : أذيبت وزنة من حمض الأكساليك مقدارها ٣,٢٢٤٠ جم فى دورق حجمى سعته ٥٠٠ ملل . ولزم لمعايرة ٢٥ ملل من هذا المحلول ٢٢,٨٠ ملل من محلول $KMnO_4$ معامل تصحيحه $K = 1.1220 \rightarrow 0.1$ n . احسب نسبة $H_2C_2O_4$ فى العينة .

يظهر من شروط المثال أن التحليل يجرى بطريقة الماصة ، ولهذا تحسب أولاً عيارية محلول حمض الأكساليك :

$$N_{H_2C_2O_4} = \frac{1.1220 \times 0.1 \times 22.80}{25}$$

وتساوى كمية حمض الأكساليك فى لتر من المحلول :

$$m = N_{H_2C_2O_4} \times E_{H_2C_2O_4} = \frac{1.1220 \times 0.1 \times 22.80 \times 45.02}{25}$$

وهى تساوى فى ٥٠٠ ملل من المحلول :

$$m_1 = \frac{m \times 500}{1000} = \frac{1.1220 \times 0.1 \times 22.8 \times 45.02 \times 500}{25 \times 1000}$$

وتعادل نسبة $H_2C_2O_4$ فى العينة :

$$3.2240 \quad - \quad 100\ \%$$

$$m_1 \quad - \quad x$$

$$x = \frac{m_1 \times 100}{3.2240} = \frac{1.1220 \times 0.1 \times 22.8 \times 45.02 \times 500 \times 100}{25 \times 1000 \times 3.2240} = 71.44$$

التقدير بطريقة الوزنات المنفصلة

يتم العمل فى هذه الحالة كما هو عليه أثناء تقدير عيار محلول البرمنجنات بطريقة الوزنات المنفصلة (ص١٦٧) ، مع فارق واحد هو أنه عند حساب النتائج هنا تكون القيمة المعلومة هى تركيز محلول البرمنجنات ، أما القيمة المجهولة فهى نسبة $H_2C_2O_4$ فى الوزنة .

ويجب أن يستهلك فى معايرة الوزنة كلها فى هذه الحالة حوالى ٢٥ ملل من محلول البرمنجنات ذى التركيز ٠,١ ع . إذن يجب أن تحتوى الوزنة على كمية من $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ تعادل كميته الموجودة فى ٢٥ ملل من المحلول ذى التركيز ٠,١ ع :

$$m = \frac{63 \times 0.1 \times 25}{1000} \approx 0.16 \text{ g}$$

ولما كان من الضرورى إجراء ٣ ـ ٤ معايرات ، لذا تؤخذ وزنة من الحمض أكبر من الرقم الناتج أعلاه .

يوزن فى أنبوب اختبار صغير على ميزان كيميائى تكنيكى ٠,٥ جم من حمض الأكساليك المراد تحليله ، ثم يوزن الأنبوب مع الوزنة على ميزان تحليلى . وينقل حوالى $\frac{1}{3}$ الوزنة إلى دورق المعايرة الأول ذى الحجم ١٥٠ ـ ٢٠٠ ملل ثم يوزن الأنبوب من جديد . وبطريقة مماثلة تنقل وزنتان إلى الدورقين الآخرين . ويسكب فى كل دورق ٥٠ ملل من الماء و ١٠ ملل من محلول H_2SO_4 ذى التركيز ٤ ع . وأخيراً تجرى المعايرة بالطريقة العادية .

حساب نتيجة التقدير : لتسهيل الحساب ، يعين أولاً عيار محلول البرمنجنات بواسطة حمض الأكساليك ، ثم تحسب كمية $H_2C_2O_4$ فى الوزنة وذلك بضرب قيمة العيار الناتج فى حجم محلول البرمنجنات المستهلك فى معايرة الوزنة ، وأخيراً تحسب نسبة الحمض .

بند ٧ ـ تقدير Fe^{2+} فى مركبات الحديدوز

تفاعل أكسدة الأيون Fe^{2+} بالبرمنجنات : تتأكسد مركبات الحديدوز بسهولة بالبرمنجنات فى وسط حمضى :

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

تتحول الأيونات Fe^{2+} أثناء الأكسدة إلى الأيونات Fe^{3+} حيث تفقد ألكترونا واحداً ، ولهذا فإن مكافئ مركب الحديدوز يساوى فى عمليات الأكسدة والاختزال الوزن الجزيئى للمركب مقسوماً على عدد ذرات الحديد الداخلة فى جزيئه . وبناء على ذلك ، يساوى مكافئ $FeSO_4$ أو $FeCl_2$ $M:1 = M$ ، أما مكافئ $Fe_2(SO_4)_3$ أو Fe_2O_3 فيساوى $M:2$.

ويساوى الجهد القياسى للجملة Fe^{3+}/Fe^{2+} ، + ٠,٧٧ فلط . أما جهد الجملة MnO_4^-/Mn^{2+} فيساوى + ١,٥٢ فلط ، ومن هنا يساوى الفرق بين الجهدين ١,٥٢ ـ ٠,٧٧ = ٠,٧٥ فلط .

هذا ويجرى التفاعل فى وسط حمضى دون تسخين .

- **أكسدة الأيونات Fe^{2+} بأكسيجين الهواء** : تتأكسد الأيونات Fe^{2+} بسهولة

بأكسيجين الهواء أيضاً . ولهذا ترتكب عادة أخطاء كبيرة أثناء تقدير الحديد بطريقة الأكسدة والاختزال .

فلتفادى هذه الظاهرة ، ينبغى أن تجرى القياسات الدقيقة لأيونات الحديدوز فى تيار من ثانى أكسيد الكربون أو النتروجين . ومن الممكن أيضاً أن توضع فى دورق المعايرة قطع من الكالسيت أو الرخام لا تحتوى على مختزلات ، فينطلق منها تحت تأثير الحمض ثانى أكسيد الكربون ، الذى يطرد الهواء من الدورق ، ويحمى المحلول جيداً من الأكسدة .

تقدير Fe^{2+} فى الكبريتات

يتم تقدير أيونات الحديدوز فى محلول ملح مور $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ أو $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ على غرار تقدير الأكسالات .

وتغير اللون لحظة انتهاء المعايرة هنا لا يكون من عديم اللون إلى لون وردى ضعيف كما هو الحال أثناء معايرة الأكسالات ، وإنما يتغير من لون أخضر فاتح (وهو لون محلول ملح الحديدوز) إلى لون وردى ذهبى (وهو مزيج من اللون الأصفر البرتقالى لمحلول ملح الحديديك ، واللون الوردى الضعيف الناجم عن وجود فائض قليل من البرمنجنات) .

ولا يجوز أن يبقى المحلول المراد تقديره فترة طويلة فى الهواء ، وذلك لتفادى حدوث أكسدة جزئية للأيونات Fe^{2+} بالأكسيجين . ولهذا يجب أن تجرى المعايرة بسرعة .

ويكون تغير اللون أكثر وضوحاً عندما تجرى المعايرة فى وجود حمض الفوسفوريك ، الذى يربط الأيونات المتكونة Fe^{3+} فى معقد عديم اللون يزيح توازن التفاعل نحو اليمين .

طريقة العمل : عندما يراد تقدير الحديد (II) فى أملاحه تحسب أولاً الوزنة ، التى تتعلق بسعة الدورق الحجمى (فى حال استخدام طريقة الماصة) وتركيز محلول البرمنجنات المستعمل .

تنقل الوزنة اللازمة من كبريتات الحديدوز إلى دورق حجمى عن طريق قمع ذى ساق واسعة ، ويضاف إليها محلول من حمض الكبريتيك تركيزه ١ ع حتى يملأ $\frac{٣}{٤}$ حجم الدورق . ففى الماء المقطر تذوب كبريتات الحديدوز بصعوبة ، مكونة راسباً من الملح الأساسى . يخض المحلول الناتج ويترك ليبرد ثم يضاف إليه الماء حتى علامة التدريج ويخلط جيداً بعد ذلك .

هذا وتجرى المعايرة وبعدها الحساب بالطريقة العادية .

حساب نتيجة التحليل : لنفرض أنه أخذت من عينة لملح مور وزنة قدرها ٧,٨٥٠٠ جم وأذيبت فى دورق حجمى سعته ٥٠٠ ملل . ولقد لزم لمعايرة ٢٥ ملل من هذا المحلول ١٩,٠٤ ملل من محلول $KMnO_4$ ذى العيار ٠,٠٠١٦١٦ جم/ملل . احسب نسبة الحديد فى العينة .

لقد طبقت طريقة الماصة فى عملية التقدير هذه ، لذا يجرى الحساب انطلاقاً من عيارية وحجم كل محلول من المحلولين .

فلحساب نسبة الحديد فى العينة يحول أولاً T_{KMnO_4} إلى العيارية :

$$N_{KMnO_4} = \frac{T_{KMnO_4} \times 1000}{E_{KMnO_4}} = \frac{0.001616 \times 1000}{31.608}$$

وبعد ذلك تحسب عيارية المحلول المدروس (بالنسبة إلى الحديد) :

$$\frac{N_{KMnO_4}}{N_{Fe^{2+}}} = \frac{V_{Fe^{2+}}}{V_{KMnO_4}} \qquad N_{Fe^{2+}} = \frac{0.001616 \times 1000 \times 19.04}{31.61 \times 25}$$

ففى لتر واحد من المحلول يوجد من Fe^{2+} ما يلى :

$$m_1 = N_{Fe^{2+}} \ E_{Fe^{2+}} = \frac{0.001616 \times 1000 \times 19.04 \times 55.85}{31.61 \times 25}$$

ويوجد من الأيونات Fe^{2+} فى الوزنة المأخوذة من العينة (الموجودة فى ٥٠٠ ملل من المحلول) :

$$m_2 = \frac{m_1 \times 500}{1000}$$

ومن هنا تساوى نسبة الحديد (x) فى العينة

$$x = \frac{m_2 \times 100}{7.8500} = \frac{0.001616 \times 1000 \times 19.04 \times 55.85 \times 500 \times 100}{31.61 \times 25 \times 1000 \times 7.8500} =$$

$$= \frac{0.1616 \times 19.04 \times 55.85 \times 20}{31.61 \times 7.8500} = 13.85$$

فلو كان تركيز $KMnO_4$ مقدراً بالعيارية ، لكانت العملية الحسابية الأولى غير ضرورية .

بنـد ٨ ـ تقـدير Fe^{3+} فى مركبات الحديديك

لا يعاير بمحلول البرمنجنات مباشرة سوى محاليل أملاح الحديدوز . ولكن غالباً ما نحتاج أثناء العمل إلى تقدير الحديد فى مركباته الأكسيدية حيث يكون فيها ثلاثى التكافؤ . فنرى ، مثلاً ، عند تحليل السبائك وخامات الحديد والمعادن أنه يتكون أحياناً بعد ذوبان وزنة العينات فى الأحماض محلول يحتوى على الحديد الثلاثى التكافؤ أو قد يحتوى على الحديد الثلاثى التكافؤ والحديد الثنائى التكافؤ فى آن واحد . ففى الحالة الأولى لا يعاير المحلول بالبرمنجنات ، بينما تعاير أيونات الحديدوز (الحديد الثنائى التكافؤ) فقط فى الحالة الثانية . ولهذا ، فإن تحليل مثل هذه المحاليل يتطلب أولاً تحويل الحديد من الثلاثى التكافؤ إلى الثنائى التكافؤ ، أى اختزاله ، وبعد الاختزال فقط يعاير بمحلول البرمنجنات . عندئذ تعين كمية الحديد كله أو كما يقال «كمية الحديد الإجمالية» .

فإذا عبرنا بالنسبة المئوية عن نتيجتى التقدير قبل وبعد الاختزال ، ثم طرحنا النتيجة الأولى من الثانية استطعنا حساب كمية الحديد الثلاثى التكافؤ فى الخليط .

إذن ، فهناك إمكانية لتعيين كمية الحديد كله فى المحلول وكمية الحديد الثنائى التكافؤ والثلاثى التكافؤ كل على حدة .

اختزال الأيونات Fe^{3+} بالزنك : يستخدم الزنك أو الألومنيوم فى وسط من حمض الكبريتيك لاختزال الأيونات Fe^{3+} إلى الأيونات Fe^{2+} . ولهذا الغرض يركب جهاز يتألف من دورق ذى قاعدة مدورة ومزود بسدادة . ويمر خلال السدادة أنبوب زجاجى معقوف تدخل نهايته فى كأس يحتوى على محلول مشبع من بيكربونات الصوديوم $NaHCO_3$. يوضع فى الدورق المحلول المدروس المحمض جيداً بحمض الكبريتيك وكذلك ١٥ ـ ٢٠ جم من الزنك أو الألومنيوم النقى كيميائيًا . ويجرى التفاعلان التاليان أثناء الاختزال :

$$Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2$$

$$H_2 + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow 2FeSO_4 + H_2SO_4$$

$$Zn + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow ZnSO_4 + 2FeSO_4$$

يفصل الهيدروجين المنطلق من الدورق خلال الأنبوب . والتسخين يعجل التفاعل ويساعد على خلط المحلول جيداً . وتترك عملية الاختزال مستمرة حتى زوال لون المحلول نهائياً . وبعد وقف التسخين يصبح الضغط فى الدورق منخفضاً فينتقل من الكأس إلى الدورق قليل من محلول $NaHCO_3$. عندئذ تتفاعل البيكربونات مع H_2SO_4 وينطلق من جراء ذلك CO_2 الذى يملأ الدورق ويحمى المحلول من الأكسدة بأكسيجين الهواء .

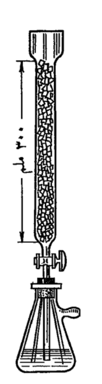
وإما أن يعاير كل المحلول الناتج بعد اختزال الأيونات Fe^{3+} (أى المعايرة حسب طريقة الوزنات المنفصلة) ، أو أن ينقل إلى دورق حجمى ويخفف حتى علامة التدريج ثم يخلط جيداً وتعاير أجزاء معينة منه تنقل بالماصة إلى دوارق المعايرة (أى المعايرة حسب طريقة الماصة) . ويجب التنويه إلى أن الطريقة الأولى تعطى نتائج أفضل من الطريقة الثانية .

اختزال الأيونات Fe^{3+} بالزنك المملغم : يذوب الزنك بسرعة فى الحمض مما يؤدى فى كثير من الأحيان إلى أن الاختزال لا يستمر حتى النهاية . ولهذا تملغم برادة

الزنك بتبليلها بمحلول ملح ما للزئبق . عندئذ يتحرر الزئبق بسهولة ويغطى سطح الزنك بطبقة من الملغم (**amalgam**) :

$$Zn + Hg(NO_3)_2 \longrightarrow \downarrow Hg + Zn(NO_3)_2$$

هذا ويستخدم أحيانا ملغم سائل من الزنك أو الكادميوم .



شكل ٦٧ . جهاز لاختزال الحديد بالفلزات الملغمة (جهاز جونس)

يجرى الاختزال عادة بالفلزات الملغمة فى جهاز (شكل ٦٧) يسمى بجهاز جونس . وهو يتألف من أنبوب زجاجى قطره ٣٠ ـ ٤٠ ملم وطوله حوالى ٤٠٠ ملم ويوجد صنبور فى نهايته السفلى ، وينتهى فى أعلاه بفتحة واسعة . يملأ الجهاز حتى التوسيعة وإلى ارتفاع قدره حوالى ٣٠٠ ملم بالزنك الملغم . وتدخل نهاية الأنبوب السفلى فى فتحة السدادة التى تغطى دورق بنزن المتصل بمضخة مائية . يغسل الجهاز أولاً بمحلول الحمض ثم يسكب فيه المحلول المراد اختزاله .

وبعد أن ينتهى اختزال Fe^{3+} إلى Fe^{2+} يفتح صنبور الجهاز وتشغل المضخة لسحب المحلول المدروس إلى الدورق . يغسل الأنبوب مرتين أو ثلاث مرات بمحلول الحمض ثم يغسل بالماء ويجمع ماء الغسل فى الدورق نفسه . ويجب أن يعاير المحلول المختزل فورًا بمحلول البرمنجنات .

وفى حال تقدير الحديد بالمعايرة بالبرمنجنات يتم الاختزال حسب طريقة تسيمرمان ـ رينجاردت بكلوريد القصديروز :

$$2FeCl_3 + SnCl_2 \longrightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$$

وبعد ذلك يؤكسد الفائض من $SnCl_2$ بملح الزئبقيك :

$$SnCl_2 + 2HgCl_2 \longrightarrow SnCl_4 + \downarrow Hg_2Cl_2$$

ويعاير المحلول المختزل فى وجود مخلوط رينجاردت المؤلف من محلول ثلاث مواد هى حمض الكبريتيك وحمض الفوسفوريك وكبريتات المنجنوز .

إن وجود كبريتات المنجنوز أمر ضرورى لمنع الأيون Cl^- من الأكسدة بالبرمنجنات (وهذا ما يحدث فى وجود أيونات الحديد) . أما حمض الفو سفوريك ، فيلعب دور مادة مكونة للمعقدات حيث يربط الأيونات Fe^{3+} فى معقد عديم اللون .

تقدير كمية الحديد الإجمالية

طريقة العمل : تذاب وزنة المادة المدروسة (تحسب هذه الوزنة على أساس أنه يلزم لمعايرتها ٢٠ – ٢٥ ملل من محلول البرمنجنات) فى الماء أو حمض الهيدروكلوريك .

تتم الإذابة فى دورق مخروطى سعته ٢٥٠ – ٣٠٠ ملل أثناء التسخين الخفيف على حمام رملى . وتجرى هذه العملية تحت نافذة سحب الغازات فى حال استخدام حمض الهيدروكلوريك كمذيب . ولمنع تبخر المحلول بسرعة واحتمال ترذذه من جراء ذلك يدخل فى عنق الدورق قمع صغير يغطى بزجاجة ساعة .

وعند إذابة عينات من الخامات المعدنية (كخامات الحديد مثلا) يبقى غالبا على قعر الدورق راسب غير ذواب لونه رمادى غامق . فلإذابة هذا الراسب ، تضاف كمية صغيرة من مادة مؤكسدة هى حمض النتريك (كثافته ١,٤٠ جم/سم^3) أو $KClO_3$ الجافة على أن يضاف حمض النتريك نقطة فنقطة .

تستمر الإذابة حتى ينفصل كليا الكلور الحر ، ويمكن التأكد من ذلك بوضع ورقة مبللة بمحلول يوديد البوتاسيوم والنشا فى جو الأبخرة المتصاعدة ، فلن تتلون هذه الورقة باللون الأزرق فى حال عدم وجود الكلور فى هذه الأبخرة .

وبعد إذابة الوزنة يشرع فى اختزال الحديد بإحدى الطرائق المذكورة آنفا . ينقل المحلول المختزل كلياً إلى دورق مخروطى كبير ويخفف بالماء تخفيفاً شديداً (حتى

٣٥٠ ـ ٤٠٠ ملل) ثم يعاير بمحلول البرمنجنات حتى ظهور لون وردى ضعيف لن يزول خلال دقيقة واحدة .

بند ٩ ـ تقدير المؤكسدات بالمعايرة بالبرمنجنات

لا تطبق طريقة المعايرة بالبرمنجنات فى تقدير المختزلات فحسب ، بل وتطبق فى تقدير المؤكسدات أيضا . ففى هذه الحالات يلجأ إلى وسيلة خاصة تطبق على نطاق واسع فى التحليل الحجمى ، وتسمى بطريقة المعايرة العكسية أو «معايرة المتبقى» .

ويتلخص مبدأ هذه الطريقة فيما يلى : تعالج كمية معينة من المؤكسد المدروس بكمية فائضة من المختزل . عندئذ يتفاعل قسم من المختزل مع المؤكسد الذى يختزل كليا من جراء ذلك . أما القسم الآخر الفائض من المختزل ، فيبقى على حاله فى المحلول دون تغيير . فإذا عايرنا هذا الفائض المتبقى من المختزل بالبرمنجنات ، وطرحنا كميته الناتجة من كمية المختزل الأصلية ، استطعنا حساب كمية المختزل التى تفاعلت مع المؤكسد المدروس وبالتالى عدد جرامات هذا الأخير فى العينة .

لنفرض ، مثلاً ، أنه عولجت كمية ما من المؤكسد المدروس بـ b جرام من المختزل . ولدى المعايرة بالبرمنجنات تمت معايرة c جرام من المختزل . ينتج من ذلك أنه قد تفاعل $(b - c)$ جرام من المختزل مع المؤكسد المدروس الذى تحسب كميته من العلاقة :

$$\begin{array}{ccc} E_{red} & - & E_{ox} \\ (b-c) & - & x \end{array}$$

تقدير MnO_2 فى البيروليوسيت

لندرس تقدير MnO_2 فى البيروليوسيت (pyrolusite) التجارى كمثال على تقدير المؤكسدات بطريقة المعايرة بالبرمنجنات . فالبيروليوسيت التجارى مسحوق أسود ثقيل يحوى ٩٠ ـ ٩٥٪ MnO_2 . ويعتبر ثانى أكسيد المنجنيز مؤكسداً قوياً . ويساوى الجهد القياسى للجملة Mn^{4+}/Mn^{2+} ، ١,٢٨ + فلط .

ويفضل هنا استعمال الأكسالات كمادة مختزلة . وتتم أكسدة حمض الأكساليك المتكون بثانى أكسيد المنجنيز حسب المعادلة التالية :

$$MnO_2 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + 2CO_2 + 2H_2O$$

هذا ويمكن إجراء العملية بثلاث طرائق :

الطريقة الأولى

تسخن وزنات العينة المدروسة من البيروليوسيت وكذلك الكمية المحسوبة من الأكسالات فى محلول H_2SO_4 . ويعاير الفائض المتبقى من المختزل بالبرمنجنات .

طريقة العمل : يوزن على زجاجة ساعة بواسطة ميزان كيميائى تكنيكى ٠,٣ ـ ٠,٥ جم من عينة البيروليوسيت المدروسة . وبعد ذلك توزن زجاجة الساعة مع الوزنة على ميزان تحليلى . تنقل الوزنة عن طريق قمع إلى دورق مخروطى سعته ٥٠٠ ملل ثم توزن زجاجة الساعة . وبطريقة مماثلة تؤخذ الوزنة اللازمة من الأكسالات (يفضل هنا أخذ أكسالات الصوديوم) وتضاف إلى الدورق السابق . ويغسل القمع جيدا دون رفعه عن الدروق بـ ١٠٠ ملل من H_2SO_4 ذى التركيز ٢ ع ثم يغطى بزجاجة ساعة (انظر الشكل ٥) . يسخن المحلول حتى تذوب الوزنة كليا دون السماح له بالغليان نظراً لأن حمض الأكساليك يتفكك جزئيا أثناء الغليان .

يشطف القمع وزجاجة الساعة بالماء من زجاجة الغسيل ويضاف إلى الدورق ١٠٠ ملل من الماء المقطر ، ثم يعاير المحلول بالبرمنجنات كما هو الحال عند تقدير الأكسالات (ص ١٧٣) .

ولا يجوز هنا أن تضاف أثناء المعايرة كمية فائضة من المحلول المعاير ، ولهذا توضع فى الدورق قبل البدء بالمعايرة ماصة كروية (انظر الشكل ٤٣ ب ، جـ) .

وإذا حدثت إضافة فائض من المحلول المعاير تضاف إلى المحلول فى الدورق وزنة صغيرة من الأكسالات ، وبعد زوال لون المحلول (أثناء التحريك) تتابع المعايرة دون ملء السحاحة من جديد . وتجمع الوزنتان أثناء الحساب . غير أن دقة التحليل تخفض فى هذه الحالة .

مثال ١ : عولجت وزنة من عينة البيروليوسيت كتلتها ٠,٣٨٩٠ جم بمحلول حمضى من أكسالات الأمونيوم يحوى ٠,٨٩٤٠ جم من $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$. ولقد لزم لمعايرة الفائض من الأكسالات ٧٨,٦٢ ملل من محلول البرمنجنات ذى التصحيح $K = 1.0672 \longrightarrow 0.05$ n . احسب كمية MnO_2 فى العينة .

يساوى عيار $KMnO_4$:

$$T_{KMnO_4} = \frac{1.0672 \times 0.05 \times 31.608}{1000}$$

وتبلغ كمية البرمنجنات المستهلكة فى المعايرة : $m = T_{KMnO_4} V_{KMnO_4}$. فبهذه الكمية من البرمنجنات تمت معايرة الكمية التالية من الأكسالات :

$$\begin{array}{ccc} E_{KMnO_4} & - & E_{(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O} \\ 31.608 & - & 71.058 \\ m & - & x_1 \end{array}$$

$$x = \frac{1.0672 \times 0.05 \times 31.608 \times 78.62 \times 71.06}{1000 \times 31.608} = 0.2982 \text{ g}$$

ومن الممكن حل هذا الجزء من المسألة بطريقة أبسط ، وذلك بأن نحسب فوراً عدد جرامات $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ الموافقة لـ ٧٨,٦٢ ملل من محلول البرمنجنات ذى التركيز المعنى :

$$x_1 = \frac{1.0672 \times 0.05 \times 71.06 \times 78.62}{1000} = 0.2982 \text{ g}$$

نحسب الآن عدد الجرامات من $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ التى تفاعلت مع MnO_2 :

$$0.8940 - 0.2982 = 0.5958 \text{ g}$$

وكمية MnO_2 المكافئة لـ ٠,٥٩٥٨ جم من $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (أى عدد الجرامات من MnO_2 الموجود فى الوزنة) :

$$\begin{array}{ccc} E_{(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O} & - & E_{MnO_2} \\ 71.06 & - & 43.47 \\ 0.5958 & - & x_2 \end{array} \qquad x_2 = \frac{0.5958 \times 43.47}{71.06}$$

وتساوى نسبة MnO_2 (x) فى العينة :

$$x = \frac{x_2 \times 100}{m} = \frac{0.5958 \times 43.47 \times 100}{71.06 \times 0.3890} = 93.71$$

الطريقة الثانية

تختلف الطريقة الثانية عن الأولى فى أنه يستعاض فيها عن وزنة الأكسالات الدقيقة بحجم معين من محلول الأكسالات ذى تركيز معلوم . فنى هذه الحالة يصبح التحليل أسرع نوعا ما إلا أن دقة القياس تنخفض قليلاً .

الطريقة الثالثة

التقدير بطريقة الماصة : يمكن تنفيذ الطريقتين السابقتين بالاستعانة بطريقة الماصة . فنى هذه الحالة تعالج وزنة البيروليوسيت أثناء التسخين فى دورق مخروطى بكمية معينة من محلول الأكسالات فى وسط حمضى . ولدى الانتهاء من إذابة الوزنة تنقل كلياً محتويات الدورق الذى تمت فيه الإذابة إلى دورق حجمى على أن يشطف الدورق الأول عدة مرات بالماء . وبعد ذلك يكمل حجم المحلول فى الدورق الحجمى بالماء المقطر حتى علامة التدريج ثم يخلط المحلول جيداً . وتؤخذ منه بالماصة ثلاثة حجوم معينة توزع فى ثلاثة دوارق حيث تعاير هناك بمحلول البرمنجنات بشرط التقيد بالقواعد المتبعة أثناء معايرة الأكسالات .

جـ ـ المعـايرة باليــود

بند ١٠ ـ التفاعلات الأساسية فى طريقة المعايرة باليود

يستعمل اليود ، بالإضافة إلى البرمنجنات ، على نطاق واسع كمادة مؤكسدة فى التحليل الحجمى المعتمد على تفاعلات الأكسدة والاختزال :

$$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$$

وواضح من هذه المعادلة أن كل ذرة من اليود تضم ألكترونا واحدا ، وبالتالى ، فإن مكافئ اليود يساوى وزنه الذرى ١٢٦,٩٠ .

إن الجهد القياسى للجملة $I_2/2I^-$ أصغر بكثير من جهد الجملة MnO_4 / Mn^{2+} ، وهو يبلغ حوالى + ٠,٥٣ فلط . ولهذا السبب ، يؤكسد اليود عدداً من المختزلات أقل بكثير بالمقارنة مع البرمنجنات (فى وسط حمضى) .

إن التفاعل المذكور أعلاه عكوس ، ويتعين اتجاهه بالشروط التى يجرى فيها . وتظهر لدى عنصر اليود خواص مؤكسدة فى الأوساط القريبة من الوسط المحايد . وعلى العكس من ذلك فإن أغلبية المؤكسدات تؤكسد الأيون I^- إلى يود فى وسط حمضى .

ففى المحاليل الحمضية ، وبخاصة تحت تأثير الضوء ، تتأكسد اليوديدات حتى بأكسيجين الهواء ، الأمر الذى يسبب غالباً حدوث أخطاء كبيرة .

ولابد من الإشارة إلى أن الأيونات I^- واليود الحر على حد سواء قد تتأكسد فى الظروف المناسبة متحولة إلى درجات أكسدة أعلى . ففى وسط قلوى مثلا ، يتأكسد اليود ذاتيا إلى IO_3^- بسهولة .

أكسدة الثيوكبريتات باليود : إن أهم تفاعل فى طريقة المعايرة باليود هو تفاعل اليود مع الثيوكبريتات والذى يجرى حسب المعادلة التالية :

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

وناتج هذا التفاعل هو رابع ثيونات الصوديوم $Na_2S_4O_6$ وهو عبارة عن ملح صوديومى لحمض رابع الثيونيك . ففى هذا التفاعل تحتاج كل ذرة من اليود تكتسب ألكترونا واحدا إلى جزىء واحد من الثيوكبريتات ، أى أن المكافئ الجرامى لـ$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ يساوى وزنه المولى ٢٤٨,١٨ .

أكسدة الكبريتيت باليود : تجرى أكسدة الكبريتيت باليود حسب المعادلة التالية :

$$Na_2SO_3 + I_2 + H_2O \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HI$$

يجرى التفاعل كلياً ولكنه يتطلب فترة معينة . ولهذا تكون النتائج أفضل هنا عندما تطبق طريقة المعايرة العكسية حيث تعالج الكبريتيت بفائض من محلول اليود القياسى ثم يعاير المحلول الأخير بعد فترة قصيرة بمحلول الثيوكبريتات .

تتأكسد الأيونات SO_3^{2-} تحت تأثير اليود إلى الأيونات SO_4^{2-} حيث تتخلى عندئذ عن ألكترونين . ولهذا يساوى مكافئ الكبريتيت $M : 2$. أما المكافئ الجرامى لكبريتيت الصوديوم اللامائية ، فيساوى $126.04 : 2 = 63.02$ وهو يبلغ فى حالة البلورات المائية $(Na_2SO_3 \cdot 7H_2O)$ $252.15 : 2 = 126.08$.

وتعطى عادة المعايرة المباشرة للكبريتيت بمحلول اليود نتائج أقل من النتيجة الحقيقية ، وذلك لأن قسما من الكبريتيت يتأكسد بأكسيجين الهواء أثناء المعايرة :

$$2H_2SO_3 + O_2 \longrightarrow 2H_2SO_4$$

أكسدة كبريتيد الهيدروجين باليود : عندما يتفاعل اليود مع كبريتيد الهيدروجين والكبريتيدات بوجه عام يعطى الأيون S^{2-} ألكترونين لذرتى اليود فيتكون من جراء ذلك الكبريت الحر :

$$H_2S + I_2 \longrightarrow \downarrow S + 2HI$$

أكسدة الزرنيخيت باليود : يتمتع تفاعل أكسدة الزرنيخيت (أيون الزرنيخ الثلاثى التكافؤ) باليود بأهمية عملية كبيرة . فالزرنيخيت تتأكسد بسهولة باليود متحولة إلى زرنيخات (أيون الزرنيخ الخماسى التكافؤ) :

$$HAsO_2 + I_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2HI$$

أو

$$AsO_2^- + I_2 + 2H_2O \rightleftharpoons AsO_4^{3-} + 2I^- + 4H^+$$

إن جميع مركبات الزرنيخ سامة جدا ويجب التعامل بها بحذر شديد .

تأثير تفاعل الوسط على تمام أكسدة الأيونات AsO_2^- : يظهر من المعادلة أعلاه لتفاعل أكسدة الزرنيخيت أن أيونات الهيدروجين تتجمع أثناء التفاعل ، مما يعرقل سيره حتى النهاية . فلكى يتم التفاعل بين الزرنيخيت واليود كليا يجب أن يعادل الحمض المتجمع فى المحلول .

ولكن لا يجوز أن تستعمل لهذا الغرض مادة قلوية قوية نظراً لأن اليود فى وسط قلوى شديد لا يؤكسد الزرنيخيت فحسب ، بل ويتأكسد هو الآخر أيضا :

$$3I_2 + 6OH^- \rightleftharpoons IO_3^- + 5I^- + 3H_2O$$

فهذا التفاعل الثانوى يعرقل تعيين كمية اليود المستهلكة فى التفاعل مع الزرنيخيت . ولهذا لا يجوز إجراء معايرة الزرنيخيت إلا فى وسط قلوى ضعيف جدا . فلتعديل الحمض الحر عندئذ تستعمل بيكربونات الصوديوم التى يكون تركيز الأيونات OH^- فى محلولها صغيرا جدا بحيث لن يسمح بحدوث أكسدة ذاتية لليود ، بينما يجعل تفاعل أكسدة الزرنيخيت يسير حتى النهاية .

الدليل المستخدم فى طريقة المعايرة باليود : تجرى المعايرة عادة فى وجود محلول النشا الذى يلونه اليود بلون أزرق غامق . وبفضل استخدام محلول النشا يمكن تحديد لحظة انتهاء المعايرة بدقة كبيرة .

بند ١١ ـ تحضير محلول اليود

إن اليود ضعيف الذوبان فى الماء (المحلول المشبع منه يحوى ٠,٠٣٪ يود) . وهذا التركيز غير كاف لإجراء غالبية القياسات هنا . ولهذا ، فانه لتحضير محلول قياسى من اليود تستغل ذوبانية اليود الجيدة فى محاليل KI المركزة حيث يرافق عملية الذوبان تشكل مركب معقد :

$$I_2 + KI = K[I \cdot I_2]$$

إن الأيون المعقد $[I \cdot I_2]^-$ أو $[I_3]^-$ ضعيف الثبات ، ويتفكك بسهولة إلى الأيونات I^- و I_2 ، وهو يسلك فى المحاليل سلوك I_2 تماماً . ولكى يذوب اليود جيدا يجب ألا يقل تركيز محلول KI عن ١٠٪ .

تحضير اليود النقى : لا يجوز أن يحتوى اليود المستخدم فى تحضير المحلول القياسى على كميات كبيرة من الشوائب . وأكثر هذه الشوائب نقاوة هى مركبات

اليود مع الهالوجينات الأخرى: IBr , ICl , ICl_3 ، وجميع هذه المركبات مواد صلبة تختلف فى درجة ثباتها وتطلق الكلور أو البروم ، لذا يختلف مكافئها عن مكافئ اليود . وعلاوة على ذلك ، فإن اليود التجارى يحوى دوما كميات كبيرة من الكلور . وكل هذه الأمور تحتم تنقية اليود التجارى بالتصعيد .

يجب التفاعل باليود بحذر شديد نظراً لأن بلوراته المتناثرة تتصعد (تتسامى) بسهولة عند درجة حرارة الغرفة ، فتسمم أبخرتها جو المخبر وتسبب تآكل الأجزاء المعدنية من الأجهزة . وينبغى ، بنوع خاص ، حماية الموازين من أبخرة اليود . ولهذا ، فإن جميع العمليات المتعلقة باليود ، وكذلك تصعيده ، وما شابه ذلك يجب أن تجرى تحت نافذة سحب الغازات فقط . ويمنع إدخال اليود إلى غرفة الموازين فى أوان مكشوفة .

وقبل تنقية اليود التجارى تحسب الكمية اللازمة من اليود المتصعد . فالأعمال المخبرية تحتاج عادة إلى ٢٥٠ ملل من محلول منه تركيزه ٠,٠٥ أو ٠,١ ع .

ومن هنا تحسب الوزنة اللازمة (لتحضير محلول تركيزه ٠,٠٥ ع) :

$$m = \frac{127 \times 0.05 \times 250}{1000} \approx 1.6 \text{ g}$$

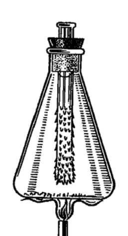
تحدث دوما أثناء العمل خسارة فى المادة المعالجة ولهذا يجب أن تكون وزنة اليود غير النقى أكبر من قيمتها المحسوبة بنسبة ٥٠٪ تقريبًا ، أى يجب أن تكون فى مثالنا هذا حوالى ٢,٥ جم .

ولوزن الكمية اللازمة من اليود يوازن أولا على ميزان كيميائى تكنيكى أنبوب اختبار فارغ مع السدادة الخاصة به . ثم ينقل بحذر وتحت نافذة سحب الغازات من زجاجة الكاشف إلى أنبوب الاختبار قليل من اليود ، ويمسح الأنبوب عند فتحته من الداخل والخارج بقطعة من القطن ثم يسد الأنبوب بالسدادة ويوزن على ميزان كيميائى تكنيكى بدقة تبلغ ± ٠,٢ – ٠,٣ جم . وبعد ذلك يوزن على زجاجة ساعة نحو ٠,٥ جم من KI و ٢ جم من CaO المحمص .

ويستعان بيوديد البوتاسيوم فى هذه الحالة لفصل اليود عن مركباته مع البروم والكلور :

$$ICl + KI \longrightarrow I_2 + KCl$$

$$IBr + KI \longrightarrow I_2 + KBr$$



شكل ٦٨ . طريقة تصعيد اليود

أما CaO المحمص ، فيستخدم لامتصاص الماء .

توضع وزنات المواد الثلاث فى هاون من اليشب أو العقيق (لا تصلح الهواوين المصنوعة من البورسلين لهذا الغرض نظراً لأن اليود يعلق على جدرانها الخشنة) وتسحق بسرعة بالمدقة ثم تنقل إلى دورق مخروطى مصنوع من زجاج مقاوم للحرارة ومزود بسدادة من الفلين يمر من خلالها إلى داخل الدورق أنبوب اختبار عادى (الشكل ٦٨) .

يملأ هذا الأنبوب بالماء البارد اللازم لعملية التصعيد ثم تسد فوهة الدورق بالسدادة بحيث ترتفع نهاية أنبوب الاختبار عن قعر الدورق بحوالى ٢ سم . يسخن قعر الدورق وجدرانه على لهب المصباح ، ويجب تدوير الدورق أثناء التسخين دون رفعه خارج اللهب وذلك كى تسخن جدرانه وقعره فى آن واحد تسخيناً متساوياً وإلا تحطم الدورق أثناء التسخين . ويستمر التسخين حتى يمتلىء الجو داخل الدورق بأبخرة اليود ذات اللون البنفسجى الغامق . وبعدئذ يوضع الدورق على شبك الأسبستوس تحت نافذة سحب الغازات ويترك ليبرد .

وفى هذه الأثناء توزن أولا على ميزان كيميائى تكنيكى ثم على ميزان تحليلى قارورة وزن مبردة وتوضع بعد ذلك تحت نافذة سحب الغازات بجانب الدورق . يسحب بحذر أنبوب الاختبار (كى لا تتساقط بلورات اليود العالقة على جدرانه) من الدورق ثم ينفض اليود العالق عليه فى القارورة . تغطى القارورة وتوزن من جديد على ميزان تحليلى . وإذا ظهر أن كتلة اليود غير كافية ، يسخن الدورق مرة

أخرى (دون إضافة كمية جديدة من اليود) وتكرر العملية السابقة حتى الحصول على الكمية اللازمة من اليود المتصعد .

ولدى القيام بهذا العمل يجب الانتباه بنوع خاص كى لا تسقط بلورات اليود على السطح الخارجى للقارورة . وفى حال سقوطها هناك يجب جمعها بقطعة من القطن .

تحضير المحلول القياسى : يلزم لتحضير محلول اليود القياسى دورق حجمى نظيف وقمع وكأس لمحلول يوديد البوتاسيوم .

توزن على ميزان كيميائى تكنيكى (على زجاجة ساعة) كمية من KI أكبر بثلاث أو أربع مرات من وزنة اليود المتصعد ثم تنقل هذه الكمية إلى الكأس . فإذا كانت وزنة اليود حوالى ١,٥ جم وجب أخذ كمية من KI تبلغ حوالى ٥ ـ ٦ جم . وبما أن تركيز محلول KI يجب أن يساوى ١٠ ـ ١٥٪ ، لذا يسكب فى الكأس حوالى ٥٠ ملل من الماء المقطر الذى يذوب فيه اليوديد بسرعة .

وبعد ذلك تفتح القارورة ويملأ أكثر من نصفها بمحلول KI المحضر ثم تغطى بسرعة ، ويخلط المحلول بتحريك القارورة حركة دائرية بحذر (كى لا يتبلل غطاؤها) حتى يذوب اليود كلياً . وإذا بقيت فى قعر القارورة جسيمات من اليود سوداء اللون فإنها تجمع فى منصف القعر ويصب عليها حوالى ٠,٥ جم من KI ويترك المحلول فترة قصيرة دون تحريك . عندئذ يتكون حول بلورات اليود غير المذابة محلول مركز جداً من KI فتذوب فيه هذه البلورات بسرعة . وبعد ذلك ينقل المحلول الناتج إلى دورق حجمى على أن يتم ذلك بسرعة وإتقان .

يوضع الدورق الحجمى النظيف مع القمع الداخل فى عنقه أمام المحلل على الطاولة وتفتح قارورة الوزن وتسكب محتوياتها فى القمع بواسطة ساق زجاجية قصيرة . توضع الساق الزجاجية فى القارورة ثم تشطفان معا عدة مرات فوق القمع بمحلول KI المتبقى فى الكأس أولا ثم بالماء . وبعد ذلك تخلط محتويات الدورق جيداً ويكمل حجم المحلول حتى علامة التدريج .

يحسب عيار المحلول بالطريقة العادية وذلك بتقسيم وزنة اليود على حجم الدورق ثم تحسب العيارية والتصحيح ، إذا لزم الأمر ، انطلاقا من قيمة العيار .

ثبات عيار محلول اليود : يبقى تركيز المحلول المحضر من اليود ثابتا لفترة طويلة إذا لم يترك مكشوفا ولم يتعرض لتأثير الضوء . هذا ويحفظ محلول اليود فى دورق ذى سدادة مسنفرة .

يكون محلول اليود القياسى ثابتاً جداً عندما لا يزيد تركيزه عن ٠,١ ع ولا تقل نسبة KI فيه عن ٤٪ . وقد يتغير عيار المحلول تغيراً كبيراً عندما يزيد تركيزه عن التركيز السابق ، وذلك نظراً لتطايرية اليود .

ويحضر أحيانا المحلول القياسى من اليود بعيارية قريبة من العيارية المطلوبة ثم يعين عياره بمحلول الثيوكبريتات ذى التركيز المعلوم . إلا أن هذه الطريقة أقل دقة من غيرها نظراً لأنها تتضمن عدة قياسات لكل منها خطأ ما خاص به .

استعمال محلول اليود القياسى : قلما يستعمل محلول اليود القياسى من أجل المعايرة المباشرة للمحاليل . ففى أغلب الحالات تكون المعايرة باليود عكسية حيث يضاف إلى حجم معين بدقة من محلول المختزل محلول اليود القياسى ثم يعاير الفائض من المحلول الأخير بمحلول الثيوكبريتات القياسى . وأخيراً تحسب كمية المختزل الموجودة فى المحلول المدروس من الفرق بين نتيجتى معايرتين (بعد جعل تركيزى المحلولين واحداً) .

بند ١٢ ـ تحضير محلول الثيوكبريتات القياسى

إن صيغة ثيوكبريتات الصوديوم البلورية هى $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. أما تركيب الثيوكبريتات بوجه عام وحتى النقية منها ، فلا يوافق عمليا هده الصيغة . ولهذا يحضر أولا محلول تركيزه ٠,١ ع تقريبا ثم يعين هذا التركيز بدقة .

تغير عيار محلول ثيوكبريتات الصوديوم : يجب الانتباه لدى تحضير محلول من ثيوكبريتات الصوديوم إلى أن الثيوكبريتات المذابة تتفكك جزئيا بتفاعلها مع ثانى أكسيد الكربون الموجود فى الهواء :

$$Na_2S_2O_3 + H_2O + CO_2 \longrightarrow NaHCO_3 + NaHSO_3 + \downarrow S$$

ويتعكر المحلول أولا من جراء تشكل الكبريت الحر ثم يتجمع راسب أبيض فى قعر الإناء .

يظهر من المعادلة المذكورة أعلاه أن تفكك $Na_2S_2O_3$ يعطى $NaHSO_3$. ويساوى مكافئ $Na_2S_2O_3$ وزنها الجزيئى . أما مكافئ $NaHSO_3$ فيساوى نصف وزنها الجزيئى نظراً لأن $NaHSO_3$ تتأكسد فيما بعد ، بفقدها ألكترونين ، إلى $NaHSO_4$. إذن ، فتفكك $Na_2S_2O_3$ تحت تأثير CO_2 لن يؤدى إلى خفض عيارية المحلول وإنما يسبب رفع هذه العيارية . هذا ويمكن إزاحة توازن هذا التفاعل نحو اليسار بإضافة كربونات الصوديوم إلى محلول الثيوكبريتات .

تتأكسد ثيوكبريتات الصوديوم بأكسيجين الهواء أيضا :

$$2Na_2S_2O_3 + O_2 \longrightarrow 2Na_2SO_4 + \downarrow 2S$$

ولهذا يجب عدم تعريض محلول الثيوكبريتات للهواء ، كما يستخدم لإذابته ماء مقطر مغلى .

وتؤثر الكائنات الميكروئية تأثيراً كبيراً على عملية تفكك الثيوكبريتات . فهى ، بسقوطها فى المحلول ، تسبب تغيراً سريعاً جداً فى عياره . ولهذا ينبغى حماية المحلول من مؤثرات الهواء حفاظاً على ثبات عياره .

تحضير محلول من ثيوكبريتات الصوديوم : لتحضير محلول من ثيوكبريتات الصوديوم تركيزه ٠,١ توزن فى كأس أو زجاجة ساعة على ميزان كيميائى تكنيكى وزنة من ثيوكبريتات الصوديوم بمقدار ٠,١ مكافئ جرامى لكل لتر من المحلول . تنقل الوزنة عن طريق قمع مخصص للمساحيق إلى زجاجة نظيفة ويصب فوقها إما ماء مقطر حديث التحضير أو ماء مقطر مغلى ومبرد .

تقدير عيار محلول ثيوكبريتات الصوديوم : يمكن تقدير عيار محلول الثيوكبريتات بطرائق مختلفة . فمثلاً يؤخذ اليود كمادة أصلية ويعين عيار محلول الثيوكبريتات بواسطة محلول اليود فى يوديد البوتاسيوم . ولا داعى هنا لإجراء المعايرة حسب الترتيب ، إذ يمكن أن يعاير حجم معين من محلول الثيوكبريتات أو

العكس . ويعين عادة عيار محلول الثيوكبريتات بواسطة بيكرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$.

تؤكسد البيكرومات ، نظراً لكونها مؤكسدا قويا ، ($E_{Cr_2O_7^-/2Cr^{3+}} = +1.36\ V$) الثيوكبريتات . ولكن ، بما أن التفاعل بين هاتين المادتين يتعلق بعدد من الشروط المختلفة ، لذا لا يمكن التعبير عنه بمعادلة كيميائية معينة واحدة . ولهذا لا يجوز معايرة الثيوكبريتات بالبيكرومات مباشرة .

ففى حالتنا هذه يلجأ إلى وسيلة تحليلية حجمية تسمى بالمعايرة بطريقة الإبدال (substitution) . وتتلخص هذه الوسيلة فيما يلى : تعالج وزنة معينة (أو حجم معين من محلول ذى تركيز معلوم) من البيكرومات فى وسط حمضى بكمية اختيارية وفائضة من يوديد البوتاسيوم الذى يتأكسد محرراً كمية مكافئة من اليود ، ثم تعاير هذه الكمية من اليود بثيوكبريتات الصوديوم ، فيحدث عندئذ تفاعل يعبر عنه بالمعادلة التالية :

$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + \downarrow 3I_2 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$$

ويمكن من هذه المعادلة إيجاد قيمة المكافئ الجرامى لـ $K_2Cr_2O_7$. فى هذا التفاعل يتغير تكافؤ الكروم من ٦ إلى ٣ ، وهذا يعنى أن كل ذرة منه تحصل على ٣ ألكترونات . ولكن توجد فى جزىء البيكرومات ذرتان من الكروم ، وبالتالى فإن تحول $K_2Cr_2O_7$ إلى $Cr_2(SO_4)_3$ يقوم على أساس اكتساب ٦ ألكترونات . ومن هنا ينتج أن مكافئ بيكرومات البوتاسيوم يساوى :

$$\frac{M}{6} = \frac{294.19}{6} = 49.03$$

يعطى كل مكافئ من البيكرومات لدى تفاعله مع يوديد البوتاسيوم مكافئاً واحداً من اليود يلزم لمعايرته مكافئ واحد من الثيوكبريتات . وعلى هذا الأساس ، يوافق مكافئ البيكرومات ، فى نهاية الأمر ، مكافئ الثيوكبريتات .

ففى عملية القياس هذه يتفاعل مع الثيوكبريتات اليود ، الذى تسهل معايرته ، وذلك عوضاً عن البيكرومات . ومن هنا سميت هذه الطريقة بـ « المعايرة بطريقة الإبدال » .

تعتبر بيكرومات البوتاسيوم مادة أصلية مناسبة جداً لتعيين عيار محاليل الثيوكبريتات ، وذلك لأنه يمكن إعادة تبلورها بصورة جيدة من المحلول المائى حيث تتكون عندئذ بلورات خالية من ماء التبلور ، أى أنها تتمتع بتركيب ثابت . والبيكرومات ثابتة جدا ، ولا تتفكك أثناء تسخينها حتى درجات حرارة عالية جدا ، لذا يمكن ، بعد إعادة تبلورها ، أن تجفف فى خزانة التجفيف عند ١٥٠ ـ ٢٠٠° م دون أن يتغير تركيبها من جراء ذلك . وعيبها الوحيد كمادة أصلية لتعيين العيار هو كون مكافئها الجرامى صغيرا .

هذا ويحصل على أفضل النتائج أثناء تعيين عيار محلول الثيوكبريتات بواسطة البيكرومات عندما تطبق طريقة الوزنات المنفصلة .

حساب الوزنة : يحسب مقدار الوزنة على أساس أن معايرة اليود ، الذى تحرره هذه الوزنة ، تستهلك حوالى ٢٥ ملل من محلول الثيوكبريتات . ويعتمد هنا على أن $E_{K_2Cr_2O_7}$ تحرر E_{I_2} وأن E_{I_2} يوافق $E_{Na_2S_2O_3}$ أى أن $E_{K_2Cr_2O_7}$ يعادل $E_{Na_2S_2O_3}$ ولهذا يجب أن تحتوى الوزنة على كمية من $K_2Cr_2O_7$ تعادل الكمية الموجودة منها فى ٢٥ ملل من محلول البيكرومات ذى العيارية المساوية لعيارية محلول الثيوكبريتات المدروس .

طريقة تعيين العيار : يتم تعيين عيار الثيوكبريتات حسب الترتيب التالى :

١ ـ تؤخذ فى أنبوب اختبار صغير موازن على ميزان كيميائى تكنيكى كمية من البيكرومات تكفى للوزنات الأربع . ويفضل نقل البيكرومات إلى أنبوب الاختبار عن طريق قمع صغير ذى ساق واسعة ورفيعة الجدران . ولسهولة فصل الوزنة إلى أربعة أجزاء تسجل بالحبر الصينى على جدار الأنبوب الخارجى وعلى ارتفاع كمية البيكرومات الموجودة فيه ثلاث نقاط صغيرة تبعد بعضها عن البعض مسافات متساوية تقريبا .

٢ ـ يوزن أنبوب الاختبار مع الوزنة الموجودة فيه على ميزان تحليلى وتحضر ثلاثة دوارق مرقمة سعة كل منها لا تقل عن ٢٥٠ ملل ويصب فى كل منها ربع كمية البيكرومات على أن يوزن الأنبوب بعد كل مرحلة منها . ويحتفظ بالربع الأخير فى أنبوب الاختبار للاستعانة به فى حال ما إذا أعطت معايرة الوزنات

الثلاث نتائج متباينة . هذا وتسجل فوراً جميع نتائج الوزن فى دفتر المخبر .

٣ ـ يسكب فى كل دورق من الدوارق الثلاثة ١٠ ـ ١٥ ملل من الماء المقطر .

٤ ـ توزن على ميزان كيميائى تكنيكى كمية من يوديد البوتاسيوم تعادل أربعة أمثال كتلة البيكرومات الموجودة فى الدوارق الثلاثة .

٥ ـ تهيأ السحاحة لعملية المعايرة ، فتشطف مرتين أو ثلاث مرات بمحلول الثيوكبريتات المدروس ثم تملأ به .

٦ ـ ينقل إلى الدورق الحاوى على الوزنة الصغرى نحو ثلث الكمية الموزونة من يوديد البوتاسيوم ثم يضاف إليها حجم أكبر بخمس مرات من الحجم اللازم المحسوب من محلول حمض الكبريتيك ذى التركيز ٢ ع .

ويحسب الحجم اللازم من حمض الكبريتيك استناداً إلى المعادلة التالية :

$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4 + 3I_2 + 7H_2O$$

يظهر من هذه المعادلة أن كل مول من $K_2Cr_2O_7$ يحتاج إلى ٧ مولات من H_2SO_4 أو ٧٠٠٠ ملل من محلول H_2SO_4 ذى التركيز الحجمى الجزيئى $1M$ (أى ٢ ع) :

$K_2Cr_2O_7$	$2n\ H_2SO_4$
300 g	700 ml
الوزنة	x ml

ونجد فى حال أخذ وزنة قدرها ٠,١ جم تقريباً أن :

$$x = \frac{0.1 \times 7000}{300} = \frac{7}{3} \approx 2.3 \text{ ml}$$

ويؤخذ عملياً ٢,٣ × ٥ = ١٢ ملل من محلول H_2SO_4 ذى التركيز ٢ ع وذلك لأن تركيز الحمض لا يجوز أن يقل عن ٠,٢ ع .

يغطى الدورق الحاوى على وزنة $K_2Cr_2O_7$ المعالجة بـ KI و H_2SO_4 بزجاجة ساعة ، وذلك لمنع تطاير اليود (يفضل فى هذه الحالة استعمال دوارق ذات سدادات مسنفرة) ويوضع فى الخزانة المخصصة لحفظ الأوانى ، لمدة ١٠ دقائق ،

نظراً لأن التفاعل بين البيكرومات ويوديد البوتاسيوم لا يتم فوراً . وعندما يجرى هذا التفاعل فى الضوء تتحرر كمية إضافية من اليود من جراء أكسدة KI بأكسيجين الهواء ، الأمر الذى لا يحدث فى الظلام .

٧ ـ يثبت مستوى محلول $Na_2S_2O_3$ فى السحاحة عند تدريجة الصفر ، ثم يخرج الدورق الحاوى على المحلول من الخزانة ويوضع على الطاولة . وبعد التأكد من أن اليود قد ذاب بأكمله (انظر ص١٩٢) ، يضاف إلى محلول اليود ١٠٠ ملل من الماء وتبدأ المعايرة . يتفتح لون المحلول تدريجيا أثناء المعايرة ، وعندما يصبح أصفر فاتحاً يسكب فى الدورق ٢ ـ ٣ ملل من محلول النشاء فيتلون المحلول كله بلون أزرق غامق . تتابع المعايرة بعدئذ حتى زوال اللون الأزرق بشرط أن يحرك المحلول بعد إضافة كل نقطة من الثيوكبريتات .

وكما يظهر من المعادلة (انظر ص١٩٧) ، فإنه تتكون إلى جانب منتجات التفاعل العديمة اللون الأيونات Cr^{3+} التى تلون المحلول المعاير بلون أخضر . ولهذا ، فإن لون المحلول لا يزول لحظة انتهاء المعايرة بل يتحول من أزرق إلى أخضر فاتح . فللتخفيف من شدة اللون الأخضر ، وجعل تغير اللون أكثر وضوحاً ، يعمد قبل البدء بالمعايرة إلى تخفيف المحلول تخفيفاً شديداً بالماء .

وفى نهاية المعايرة يجب إضافة محلول الثيوكبريتات بحذر نقطة فنقطة مع تحريك المحلول المعاير باستمرار .

ويحدث أحياناً عند حفظ المحلول الذى تمت معايرته أن يتلون هذا المحلول من جديد بلون أزرق ناجم عن تحرر اليود من KI تحت تأثير أكسيجين الهواء . ويساهم فى حدوث هذه الظاهرة وجود كمية فائضة كبيرة من الحمض ويوديد البوتاسيوم . وبوجه عام ، فإن وجود فائض من KI يؤدى إلى الحصول على نتائج أعلى من النتائج الحقيقية ، الأمر الذى ينبغى تفاديه .

وهناك ظاهرة أخرى تؤثر كثيراً على نتائج المعايرة وهى استخدام محلول غير محضر حديثا من الدليل أى محلول النشا .

وأخيراً فإن كلا من اليود ويوديد البوتاسيوم مادة غالية الثمن ، لذا يجب جمع المحاليل بعد المعايرة فى زجاجات خاصة (لتجديدها فيما بعد) .

بند ١٣ ـ التقدير اليودى للمختزلات بطريقة المعايرة المباشرة

تقدير الثيوكبريتات

لندرس تقدير الثيوكبريتات كمثال على المعايرة المباشرة بمحلول اليود القياسى .

تعين كتلة وزنة العينة بدقة (من الفرق بين وزنين) على ميزان تحليلى وتذاب فى الماء فى دورق حجمى سعته ٢٥٠ ـ ٥٠٠ ملل . وتحسب الوزنة مسبقا على أساس الحصول على محلول تركيزه ٠,١ ع تقريباً . ينقل بالماصة قسم معين من المحلول إلى دورق المعايرة ويضاف إليه ١ ـ ٢ ملل من محلول النشا ثم تعاير محتويات الدورق بمحلول محضر من اليود حتى ظهور لون أزرق فاتح لا يزول بخض المحلول خلال دقيقة .

هذا ويتم الحساب انطلاقا من تركيز محلول اليود القياسى وحجمى المحلولين المشتركين فى المعايرة .

مثال : تذاب وزنة قدرها ٦,٨٩٢٠ جم من $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ فى دورق حجمى سعته ٥٠٠ ملل . ولقد استهلكت فى معايرة ٢٥ ملل من هذا المحلول ٢٥,٢٠ ملل من محلول اليود القياسى ذى التصحيح $K = 1.1020 \longrightarrow 0.05\ n$. احسب نسبة $Na_2S_2O_3$ اللامائى فى العينة .

نوجد عيارية محلول الثيوكبريتات

$$N_{Na_2S_2O_3} = \frac{1.1020 \times 0.05 \times 25.20}{25}$$

ومنها نجد كمية الثيوكبريتات فى الوزنة (أى كميتها فى ٥٠٠ ملل من المحلول) : .

$$m_1 = \frac{N_{Na_2S_2O_3} \times 158.11 \times 500}{1000}$$

وبعد ذلك يسهل حساب نسبة $Na_2S_2O_3$ (x) فى وزنة (m_2) العينة :

$$x = \frac{m_1 \times 100}{m_2} = \frac{1.1020 \times 0.05 \times 25.20 \times 158.11 \times 500 \times 100}{25 \times 1000 \times 6.8920} = 63.71$$

وعلى هذا الأساس ، فإنه يعتمد لدى حساب نتائج التحليل على تركيز المحلول القياسى وحجمه المستهلك فى معايرة قسم معين من محلول الوزنة . أما قيمة الوزنة فلا تدخل إلا فى المرحلة الأخيرة من الحساب وذلك من أجل تحويل كمية المادة المدروسة إلى نسب مئوية .

تقدير الزرنيخيت

يجب اتباع جميع قواعد الأمن الصناعى عند تقدير مركبات الزرنيخ نظراً لسميتها الشديدة .

تتم أكسدة الزرنيخيت باليود حسب المعادلة التالية :

$$Na_3AsO_3 + I_2 + H_2O \longrightarrow Na_3ASO_4 + 2HI$$

ويجرى تحليل الزرنيخيت على غرار تقدير الثيوكبريتات مع فارق واحد وهو أنه تضاف البيكربونات قبل المعايرة لتعديل الحمض المتكون .

تؤخذ وزنة من العينة تحوى كمية من الزرنيخيت تعادل تقريبا الكمية منها الموجودة فى ٢٥ ملل من محلول ذى عيارية كعيارية محلول اليود القياسى ، وتذاب هذه الوزنة فى ٥٠ ملل من الماء فى دورق مخروطى سعته ٢٥٠ ملل . يضاف إلى المحلول الناتج ١ جم من بيكربونات الصوديوم ($NaHCO_3$) و ١ ــ ٢ ملل من محلول النشا ثم يعاير بمحلول اليود القياسى حتى يتلون المحلول بلون أزرق لا يزول بالخض .

وعندما يراد تحليل أكسيد الزرنيخور لا تذاب عينته فى الماء ، نظراً لأنها لا تذوب فيه ، وإنما تذاب فى محلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه ١ع ثم يعادل المحلول بالحمض حتى يصبح الوسط حمضيا ضعيفا .

تقدير كبريتيد الهيدروجين والكبريتيدات

تستخدم المعايرة المباشرة بمحلول اليود لتقدير كميات صغيرة من كبريتيد الهيدروجين . وهذا ما يحدث ، مثلا ، عند تقدير كبريتيد الهيدروجين فى مياه الينابيع المعدنية . أما فى حال تقدير كميات أو تراكيز كبيرة منه ، فيفضل

استخدام طريقة المعايرة العكسية نظراً لأنها تعطى نتائج أفضل من الطريقة السابقة .

يتأكسد كبريتيد الهيدروجين باليود وفق المعادلة التالية :

$$H_2S + I_2 \longrightarrow S + 2HI$$

وعند تقدير الكبريتيدات فى محاليل ضعيفة التركيز يحضر محلول قياسى من اليود ذو تركيز صغير أيضا يبلغ حوالى ٠,٠١ ع أو ٠,٠٥ ع .

يتم التقدير هنا كما هو عليه فى الأمثلة السابقة . إذ ينقل بالماصة (انظر الصفحة ١٢٩ للاطلاع على كيفية شفط السوائل الطيارة والسامة) إلى دورق المعايرة حجم معين من المحلول المدروس يحوى كمية صغيرة من H_2S ، ثم تعاير هذه الكمية بمحلول من اليود تركيزه ٠,٠١ ع . وإذا كان تركيز محلول اليود القياسى ٠,١ ع وجب تخفيفه عشر مرات مستخدمين لهذا الغرض ماصة ودورقا حجميا . فمثلاً ، يؤخذ بالماصة ٢٥ ملل من محلول اليود وتسكب فى دورق حجمى سعته ٢٥٠ ملل ، ثم يكمل الحجم بالماء حتى علامة التدريج . وبعد خلط المحلول تملأ السحاحة به ويشرع فى المعايرة حسب الطريقة المألوفة .

بند ١٤ ـ التقدير اليودى للمختزلات بطريقة المعايرة العكسية

للحصول على نتائج أدق وأضمن من النتائج السابقة يعالج أولا المختزل المدروس بكمية فائضة معينة من محلول اليود ثم يعاير الفائض من اليود بمحلول الثيوكبريتات .

تقدير الكبريتيت والكبريتيد

تكون الحسابات التمهيدية فى هذا التقدير سهلة جدا عندما يؤخذ محلولا الثيوكبريتات واليود بتركيز يبلغ حوالى ٠,١ ع ويجرى التقدير بطريقة الماصة . عندئذ يجب أن تؤخذ وزنة من عينة الكبريتيت بحيث يتكون عند إذابتها محلول تركيزه ٠,١ . أما حجم محلول اليود فيجب أن يكون أكبر بمرتين من حجم محلول

المختزل المراد معايرته . فى هذه الحالة يبقى حوالى نصف الحجم المأخوذ من محلول اليود كفائض يلزم لمعايرته حجم مماثل له تقريبا من محلول الثيوكبريتات . فلإجراء التحليل ، تذاب وزنة دقيقة من الكبريتيت فى دورق حجمى وينقل بالماصة ٢٥ ملل من هذا المحلول إلى دورق المعايرة حيث تعالج هناك بـ ٥٠ ملل من محلول اليود (تؤخذ بماصة سعتها ٥٠ ملل) . يعاير الفائض من اليود بمحلول الثيوكبريتات حتى يتلون المحلول بلون أصفر فاتح ، ثم يضاف محلول النشا وتتابع المعايرة حتى زوال اللون .

وهكذا أيضا يتم تقدير المختزلات الأخرى بهذه الطريقة .

بند ١٥ ـ التقدير اليودى للمؤكسدات

يمكن أن يتم التقدير اليودى للمؤكسدات بالمعايرة بطريقة الإبدال كما هو الحال عند تعيين عيار الثيوكبريتات بالبيكرومات (ص ١٩٥) .

تذاب وزنة المؤكسد وتعالج فى وسط حمضى بفائض من يوديد البوتاسيوم . عندئذ يحرر المؤكسد كمية مكافئة تماما من اليود تعاير بمحلول الثيوكبريتات القياسى حيث يقابل كل مكافئ من الثيوكبريتات مكافئاً من المؤكسد المدروس .

ويمكن إجراء التقدير اليودى للمؤكسدات سواء بطريقة الماصة أو بطريقة الوزنات المنفصلة . بيد أن الطريقة الأخيرة تعطى نتائج أفضل .

تقدير الكلور «الفعال» فى مسحوق قصر الألوان

يتألف مسحوق قصر الألوان (bleaching powder) أو هيبوكلوريت الكالسيوم التجارية من هيبوكلوريت الكالسيوم $Ca(OCl)_2$ وكلوريد الكالسيوم $CaCl_2$. وبمقتضى ذلك يمكن أن يعبر تقريبيا عن تركيبه بالصيغة $CaOCl_2$.

يعطى مسحوق قصر الألوان فى وسط حمضى كلوراً حراً «فعالاً» :

$$CaOCl_2 + 2H^+ \longrightarrow Ca^{2+} + Cl_2 + H_2O$$

وهذا الكلور يؤكسد الأيونات I^- عند معالجة مسحوق قصر الألوان بيوديد البوتاسيوم فى وسط حمضى :

$$Cl_2 + 2I^- \longrightarrow 2Cl^- + I_2$$

ومن الممكن التعبير عن هاتين العمليتين بمعادلة إجمالية واحدة :

$$CaOCl_2 + 2KI + 2HCl \longrightarrow I_2 + CaCl_2 + 2KCl + H_2O$$

وتكافئ الكمية المتحررة من اليود كمية الكلور «الفعال» الموجودة فى العينة .

ولتعيين الكلور «الفعال» بطريقة الوزنات المنفصلة تحسب أولا وزنة العينة مع الأخذ بعين الاعتبار كمية الكلور الموجودة فيها تقريبا .

طريقة العمل : توزن وزنة من العينة على ميزان كيميائى تكنيكى أولا ثم على ميزان تحليلى ، وذلك فى أنبوب اختبار محكم السد . تنقل هذه الوزنة إلى دورق مخروطى سعته ١٠٠ ملل ويضاف إليها ٥ ملل من الماء المقطر . تدعك الوزنة بسرعة حتى تصبح على شكل عجينة ويستعان لذلك بساق زجاجية ذات نهاية مسطحة تشبه مدقة مستوية صغيرة . وتشطف الساق جيدا بقليل من الماء الذى يجمع فى الدورق أيضا ثم ترفع الساق من الدورق . وبعد ذلك يضاف ١,٥ جم من يوديد البوتاسيوم و ١٥ ملل من محلول HCl ذى التركيز ٢ ع ثم يغطى الدورق بزجاجة ساعة ويوضع فى مكان مظلم لمدة ١٠ دقائق . وبعد انقضاء هذه المدة يعاير اليود المتحرر بمحلول الثيوكبريتات حتى ظهور لون أصفر فاتح ، ثم يضاف ١ – ٢ ملل من محلول النشا وتتابع المعايرة حتى زوال اللون الأزرق .

حساب نتيجة التقدير : لنفرض أن وزنة قدرها ٠,٢٦٠٧ جم من عينة مسحوق قصر الألوان قد أذيبت فى الماء ثم عولجت بيوديد البوتاسيوم فى وسط حمضى . ولقد لزم لمعايرة اليود المتحرر ٢٥,٩٥ ملل من محلول الثيوكبريتات القياسى ($T = 0.02487\ g/ml$) . ما هى نسبة الكلور «الفعال» فى العينة ؟

نحسب عدد الجرامات من الثيوكبريتات المستهلكة فى المعايرة :

$$m_1 = VT = 25.95 \times 0.02487$$

ومنها نعلم عدد جرامات الكلور المكافئة لـ m_1 جراما من الثيوكبريتات :

$$E_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} - E_{Cl}$$

$$m_1 - x$$

$$x = \frac{m_1 E_{Cl}}{E_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O}} = \frac{25.95 \times 0.02487 \times 35.453}{248.18}$$

والآن نحسب نسبة الكلور (x_1) فى وزنة (m_2) من العينة المدروسة :

$$x_1 = \frac{x \times 100}{m_2} = \frac{25.95 \times 0.02487 \times 35.453 \times 100}{248.18 \times 0.2607} = 35.37$$

تقدير البرومات

البرومات (أملاح لحمض البروميك) مؤكسدات قوية وتحرر اليود بسهولة من KI فى وسط حمضى . وتستغل هذه الخاصة لتقدير البرومات بالطريقة اليودية حيث يتم ذلك بطريقة مماثلة لتقدير الكلور الفعال فى مسحوق قصر الألوان . يجرى تفاعل برومات البوتاسيوم مع KI حسب المعادلة التالية :

$$KBrO_3 + 6KI + 6HCl = 6KBr + 3I_2 + 6KCl + 3H_2O$$

ومن هنا ينتج أن :

$$E_{KBrO_3} = \frac{M}{6} = \frac{167.00}{6} = 27.83$$

تذوب برومات البوتاسيوم جيدا فى الماء . وتتكون من البرومات النقية محاليل لا يتغير عيارها خلال فترة طويلة ، ولهذا تستخدم $KBrO_3$ كمحلول قياسى فى طريقة من طرائق الأكسدة والاختزال ألا وهى طريقة المعايرة بالبرومات (انظر ص ٢٠٩) .

طريقة العمل : إن قيمة المكافئ الجرامى لبرومات البوتاسيوم صغيرة ، لذا يفضل إجراء التقدير بطريقة الماصة . تؤخذ وزنة من عينة البرومات المدروسة بحيث

يمكن أن يحضر منها محلول حجمه ٢٠٠ ـ ٢٥٠ ملل وتركيزه حوالى ٠,١ ع . وتوزن هذه الوزنة على ميزان كيميائى تكنيكى أولا ثم على ميزان تحليلى (على زجاجة ساعة) وتنقل بعد ذلك عن طريق قمع إلى دورق حجمى نصفه مملوء بالماء المقطر . وبعد أن تذوب الوزنة كلياً يكمل الحجم بالماء حتى علامة التدريج ثم يخلط المحلول جيدا بقلب الدورق رأساً على عقب وتدويره حول محوره فى آن واحد . ينقل من هذا الدورق إلى دورق المعايرة حجم معين من المحلول ويضاف إليه حوالى ١ جم من KI و ١٠ ـ ١٥ ملل من حمض الهيدروكلوريك ذى التركيز ٢ ع . يعاير هذا المزيج ، بعد بقائه مدة ١٠ دقائق فى مكان مظلم ، بمحلول الثيوكبريتات القياسى . وبعد تلون المزيج باللون الأصفر يضاف محلول النشا كما هو الحال فى المعايرات السابقة .

وتحسب نتائج التحليل كما هو متبع لدى معايرة حمض الأكساليك بالبرمنجنات (انظر ص ١٧٣) .

وبطريقة مماثلة تقدر كمية العديد من المؤكسدات الأخرى ، فمثلا يمكن الاعتماد على تفاعل تحرر اليود بواسطة البيكرومات لإجراء تحليل مركبات الكروم السداسى التكافؤ وذلك بالطريقة نفسها المتبعة لدى تعيين عيار الثيوكبريتات بالبيكرومات .

بند ١٦ ـ التقدير اليودى للنحاس

يعتمد التقدير اليودى للنحاس على التفاعل التالى :

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons 2CuI + I_2$$

وبالرغم من أن الجهد القياسى للجملة Cu^{2+} / Cu^+ الذى يساوى ٠,١٧ فلط هو أقل من جهد الجملة $I_2 / 2I^-$ (٠,٥٣ فلط) ، إلا أن توازن هذا التفاعل يمكن أن ينزاح نحو اليمين نظراً لذوبانية CuI الضعيفة . يعاير اليود المتحرر بمحلول الثيوكبريتات . وتتطلب إزاحة توازن التفاعل نحو اليمين وجود فائض كبير من يوديد البوتاسيوم .

ولإجراء التحليل ، تؤخذ وزنة من ملح النحاس ويحضر منها محلول تركيز ١,٠ ع وذلك بإذابتها فى الماء أو الحمض ثم ينقل المحلول إلى دورق حجمى ويكمل حجمه بالماء حتى علامة التدريج . ومن هذا المحلول الناتج ينقل بالماصة حجم معين إلى دورق المعايرة حيث يضاف اليه ٣ ـ ٤ ملل من محلول H_2SO_4 ذى التركيز ٢ ع و ٢ جم من يوديد البوتاسيوم ، ثم يعاير المزيج فوراً بمحلول الثيوكبريتات بغض النظر عن الراسب المتكون أثناء ذلك . وعند الاقتراب من نهاية المعايرة يضاف ١ ـ ٢ ملل من محلول النشا وتتابع المعايرة حتى زوال لون المحلول .

ويمكن بطريقة مماثلة ، أى بالمعايرة بطريقة الإبدال ، تقدير كمية مركبات الحديد الثلاثى التكافؤ وفوق الأكاسيد وغيرها من المؤكسدات الأخرى .

ولدى تحليل المنتجات التكنيكية والمركبات الطبيعية يجب الأخذ بعين الاعتبار أن أكاسيد الحديديك ، التى تحرر اليود من يوديد البوتاسيوم ، وكذلك أكاسيد الزرنيخور والأنتيمونوز التى تتفاعل مع اليود ، تعرقل جميعها عملية تقدير النحاس بهذه الطريقة .

بند ١٧ ـ علاقة طريقة المعايرة باليود بطرائق المعايرة الأخرى

تتيح طريقة المعايرة باليود إمكانية اجراء عدد كبير من القياسات سواء بطريقة المعايرة المباشرة أو المعايرة العكسية . وتسمح الوسيلة المذكورة أعلاه ـ «المعايرة بطريقة الإبدال» ـ بجمع طريقة المعايرة باليود مع طريقة المعايرة بالبرمنجنات . وهذا الجمع بين طرائق مختلفة أثناء التحليل يلعب دوراً عملياً هاماً فى الحالات التى يتطلب العمل فيها تقدير مكونات مختلفة فى عينة واحدة عن طريق المعايرة بمحاليل قياسية مختلفة . فاذا كانت عيارات المحاليل القياسية المستخدمة معينة بطرائق مختلفة ، وبالتالى فإن الأخطاء المرتكبة أثناء التعيين متباينة أيضا ، أدى ذلك إلى الحصول على نتائج للتحليل غير متساوية . لذا يفضل فى حالات كهذه تعيين تراكيز المحاليل القياسية إما بواسطة مادة أصلية واحدة أو باستعمال أحد المحاليل لتعيين تركيز المحلول الآخر .

14*

فمثلا ، عندما يقدر الكبريت بالمعايرة باليود ويقدر الكروم بالمعايرة بالبرمنجنات فى عينة واحدة من حديد الزهر فان عيار كل من محلولى اليود والبرمنجنات يجب أن يعين بواسطة محلول معاير واحد من الثيوكبريتات .

فبتعيين عيار كل من محلولى البرمنجنات واليود بمحلول واحد من الثيوكبريتات يمكن القول بأن الأخطاء المرتكبة فى كلتا الحالتين واحدة ، وبالتالى فإن نتائج التحليل التى تم الحصول عليها بواسطة هذين المحلولين هى نتائج صحيحة بالنسبة لبعضها البعض ، أى يمكن مقارنتها فيما بينها .

د ـ طرائق أخرى للمعايرة بالأكسدة والاختزال

بند ١٨ ـ المعايرة بالكرومات

يمكن استخدام بيكرومات البوتاسيوم كمادة مؤكسدة فى تقدير المختزلات بالطريقة الحجمية . وتسمى الطريقة التى تعتمد على استعمال هذه المادة المؤكسدة بالمعايرة بالكرومات .

وتتميز البيكرومات عن غيرها من المؤكسدات بدرجة ثباتها العالية . وهى لا تؤكسد شوائب المواد العضوية ، كما هو الحال عند البرمنجنات ، ولا يتغير عيار محاليلها لفترة طويلة جدا بشرط أن تستبعد إمكانية تبخر الماء . والمزية الثانية للبيكرومات هى أنه يمكن بمحلولها معايرة أيونات الحديدوز فى وجود أيونات الكلور التى لا تتأكسد بالبيكرومات .

ويحضر محلول البيكرومات القياسى بإذابة وزنة دقيقة من المادة النقية فى دورق حجمى .

تعين نقطة التكافؤ فى المعايرة بالكرومات بواسطة دليل يدعى ثنائى فنيل أمين . فهذا الدليل يلون المحلول بلون أزرق فى حال وجود ولو فائض ضئيل جدا من البيكرومات .

ويعتبر ثنائى فنيل الأمين ممثلا نموذجياً لدلائل الأكسدة والاختزال التى تلعب

دوراً هاماً فى التحليل الحجمى الحديث . فهذه الدلائل ، باعتبارها مجموعات أكسدة واختزال ، تغير لونها بنتيجة تحول الشكل المختزل إلى شكل مؤكسد .

إن كل دليل من دلائل الأكسدة والاختزال هو مجموعة أكسدة واختزال تتألف من الشكل المختزل (Ind_{red}) والشكل المؤكسد (Ind_{ox}) للدليل :

$$Ind_{ox} \rightleftharpoons Ind_{red} - ne^-$$

حيث n عدد الألكترونات المتبادلة .

ولهذه الجملة المؤلفة من دليل الأكسدة والاختزال جهد قياسى خاص بها . فهو يساوى فى حالة ثنائى فنيل الأمين مثلا + ٠,٧٦ فلط . ويكون الشكل المختزل لثنائى فنيل الأمين عديم اللون بينما يكون الشكل المؤكسد ملونا بلون أزرق .

لنفرض أنه أضيف إلى محلول مختزل ما ذى جهد قياسى يساوى E_0 دليل أكسدة واختزال ذو جهد قياسى E'_0 أكبر من E_0 ثم بدئ بإضافة مؤكسد ذى جهد أكسدة واختزال E''_0 أكبر من الجهدين السابقين . فإن المختزل المدروس سيتأكسد أولا نظراً لأن التفاعل الأكثر نشاطا هو التفاعل الذى يجرى بين مجموعتين يكون الفرق بين جهديهما القياسيين أعظميا ($E''_0 - E_0$ أكبر من $E''_0 - E'_0$ حسب الشروط السابقة) . وبعد أن يتأكسد المختزل ذو الجهد E_0 بأكمله تبدأ أكسدة الدليل ذى الجهد E'_0 ، والتى يرافقها تغير اللون . وإذا كان اختيار الدليل موفقا ، فإن لونه لن يتغير إلا بعد أن تكون المادة المدروسة قد تأكسدت كلياً .

تقدير الحديد

يتم تفاعل أكسدة الحديد بالبيكرومات حسب المعادلة التالية :

$$K_2Cr_2O_7 + 6FeCl_2 + 14HCl \longrightarrow 2CrCl_3 + 6FeCl_3 + 2KCl + 7H_2O$$

ويمكن تقدير الحديد الموجود سواء فى خاماته أو أملاحه بواسطة البيكرومات . فلتحقيق ذلك تذاب العينة ويختزل الحديد باحدى الطرائق المذكورة فى فصل «المعايرة بالبرمنجنات» ثم يعاير بمحلول البيكرومات فى وسط حمضى وفى وجود ثنائى فنيل الأمين أو ثنائى فنيل أمينو سلفونات الصوديوم .

وفى نهاية المعايرة تتجمع فى المحلول الأيونات Fe^{3+} التى تؤكسد الدليل مما ينجم عن ذلك ظهور اللون الأزرق قبل الأوان . فلتفادى هذا الأمر يضاف إلى المحلول المعاير حمض الفوسفوريك ذو التركيز ٨٥٪ . فيربط هذا الحمض الأيونات Fe^{3+} فى معقد ثابت حيث يعزلها بذلك عن جو التفاعل . وتستمر المعايرة حتى يتحول لون المحلول الأخضر إلى لون أخضر رمادى ، وبعد ذلك تتابع المعايرة ببطء شديد حتى ظهور لون أزرق بنفسجى .

بند ١٩ ـ المعايرة بالبرومات

غالبا ما تستعمل برومات البوتاسيوم كمادة مؤكسدة فى عمليات المعايرة بالأكسدة والاختزال .

تحضير المحلول القياسى من برومات البوتاسيوم : يعاد تبلور برومات البوتاسيوم من محلولها المائى وتجفف فى خزانة التجفيف عند درجة حرارة قريبة من الدرجة ١٥٠ °م . فإذا تكونت بعد ذلك بلورات نقية من المادة ، يحضر المحلول القياسى بإذابة وزنة دقيقة منها فى دورق حجمى . وفى حال حدوث عكس ذلك ، يحضر أولا محلول ذو عيارية تقريبية ثم يعين عياره بالثيوكبريتات أو أكسيد الزرنيخور . هذا وتستخدم المعايرة بطريقة الإبدال عند تعيين عيار محلول برومات البوتاسيوم بواسطة الثيوكبريتات حيث تجرى هذه المعايرة كما هى عليه تماما عند تقدير البرومات (ص ٢٠٤) .

ويتم الحساب استناداً إلى العلاقة التالية :

$$\frac{N_{KBrO_3}}{N_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O}} = \frac{V_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O}}{V_{KBrO_3}}$$

تقـدير الزرنيـخ

يستعان بمحلول برومات البوتاسيوم القياسى فى أغلب الأحيان لتقدير الزرنيخ والأنتيمون فى تلك المركبات التى يتمتعان فيها بتكافؤ أصغرى . ويعتمد هذا التقدير

على أن العنصر المدروس يتأكسد إلى تكافؤ أعلى ، بينما تختزل البرومات إلى بروميد .

ويجرى التفاعل فى وسط حمضى على النحو التالى :

$$KBrO_3 + HCl \longrightarrow HBrO_3 + KCl$$

$$2HBrO_3 + 3As_2O_3 \longrightarrow 2HBr + 3As_2O_5$$

ففى نقطة التكافؤ تؤكسد كلياً البرومات المضافة As_2O_3 إلى As_2O_5 أما النقطة الفائضة من البرومات والتى تضاف بعد ذلك ، فتتفاعل مع HBr المتجمع فى المحلول :

$$HBrO_3 + 5HBr \longrightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$

ويستدل على وجود البروم المتحرر إما بتلون المحلول بلون أصفر أو بزوال الأصباغ الآزوية المضافة كدليل والتى تتفكك بالبروم . وعلى هذا الأساس ، فإن النقطة الفائضة الأولى من البرومات هى التى تغير لون المحلول .

ولتقدير الزرنيخيت فى المحلول بطريقة المعايرة بالبرومات ، ينقل بالماصة حجم معين من المحلول إلى دورق المعايرة ويحمض بـ ٢٠ ملل من HCl $(\rho = 1.12\ g/cm^3)$ وتضاف إليه ٥ ــ ٦ نقاط من دليل الميثيل البرتقالى . يسخن المزيج قليلاً ثم يعاير بمحلول البرومات مع تحريك المزيج باستمرار . وفى المكان الذى تتساقط فيه نقاط محلول البرومات يتكون فائض مؤقت من BrO_3^- مما يؤدى إلى انفصال البروم الحر (الذى يتفاعل فيما بعد مع الزرنيخيت) وبالتالى يتفكك الدليل أثناء المعايرة حيث ينخفض تركيزه فى المحلول عند الاقتراب مع نهاية المعايرة . ولهذا تضاف إلى المزيج فى نهاية المعايرة بضع نقاط أخرى من الدليل .

تكرر المعايرة عدة مرات . وفى نهاية كل معايرة ينتظر عدة ثوان بعد إضافة كل نقطة من المحلول . وفى لحظة انتهاء المعايرة يتحول لون المحلول فورياً من وردى ضعيف إلى أصفر باهت . هذا ويمكن الحصول على نتائج مرضية دون استعمال الدليل وذلك عندما تجرى المعايرة فى ضوء النهار الساطع .

يقدر الأنتيمون ، كالزرنيخ تماماً ، فى سبائكه ومركباته التى يكون فيها ثلاثى التكافؤ. ولا بد عند إذابة السبائك من استعمال كواشف كيميائية لا تستطيع أكسدة الأنتيمون كى لا يحصل على نتائج أقل من النتائج الحقيقية. كما أن التسخين الطويل مع الغليان عند إذابة السبيكة فى حمض الهيدروكلوريك يؤدى إلى ضياع قسم من الأنتيمون نظراً لأن مركباته الكلورية طيارة. ويستعان بهذه الطريقة عادة لتقدير الأنتيمون فى معادن « البابت » (babbit metals) حيث تذاب العينة فى حمض الكبريتيك المركز.

بند ٢٠ ـ طريقة البرومات ـ البروميد

(المعايرة بالبروم)

يستخدم للمعايرة بهذه الطريقة مخلوط من البرومات والبروميد (KrO_3+KBr) ويؤدى التفاعل بين هاتين المادتين فى وسط حمضى إلى تحرر البروم الذى يتفاعل مع المركبات العضوية الموجودة فى المحلول المعاير :

$$HBrO_3 + 5HBr \longrightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$

وتستخدم هذه الطريقة فى تقدير الفينول والأنيلين وغيرها من مشتقات البنزين (البنزول) الأكسيدية والأمينية. فعندنا يضاف إلى الفينول المدروس ويجعل الوسط حمضياً ثم يعاير المزيج بالبرومات ، فإن البروم المتحرر عندئذ يتفاعل كلياً مع المركب العضوى :

$$C_6H_5OH + 3Br_2 \longrightarrow 3HBr + C_6H_2Br_3OH$$

فينول — ٢،٤،٦ ــ ثلاثى بروم فينول

يظهر من المعادلة أن كل جزئ من الفينول يتفاعل مع ست ذرات من البروم ، وبالتالى فإن مكافئ الفينول يساوى $M/6$.

تقدير الفينول

يجرى التحليل بإذابة حوالى ٠,١ جم من الفينول فى ماء ساخن فى دورق مخروطى سعته ٢٥٠ ملل . يضاف إلى ذلك ١٠ ـ ٢٠ ملل من محلول HCl (ρ=1.1 g / cm^3) ثم ١٠٠ ـ ١٥٠ ملل من الماء و ١٠ ملل من محلول KBr ذى التركيز ٢٠٪ . يعاير هذا المحلول الساخن بمحلول من البرومات تركيزه ٠,١ ع حتى ظهور لون أصفر فاتح أو يستدل على نهاية المعايرة عندما تؤدى إضافة نقطة من المحلول المعاير على ورقة مبللة بمحلول النشا ويوديد البوتاسيوم إلى تلوين هذه الورقة . ولا تضيع فى هذه النقاط المأخوذة من المحلول والمضافة إلى « الدليل الخارجى » سوى كميات ضئيلة جدًا من المادة المدروسة نظرًا لأن الحجم الكلى للمحلول المدروس كبير جدًا بالمقارنة مع حجم هذه النقاط ، وهو يبلغ حوالى ٢٠٠ ملل . وبالإضافة إلى ذلك ، يكون تركيز الفينول فى المحلول قليلاً فى نهاية المعايرة .

ويتكون أثناء معايرة الفينول راسب أبيض من ثلاثى بروم فينول . وهذا الراسب لا يعيق عملية المعايرة .

التقدير بواسطة الأوكسين (oxine)

يلعب الأوكسين (٨ ـ هيدروكسى كينولين أو o ـ هيدروكسى كينولين) دوراً هاماً فى التحليل الكمى الحديث :

$$C_9H_6N(OH) + 2Br_2 = C_9H_4Br_2N(OH) + 2HBr$$

ويرسب الأوكسين من المحلول أيونات بعض الفلزات كالألومنيوم والمغنسيوم والحديد والنيكل والكوبلت والزنك والنحاس والمنجنيز ويكون مع هذه الفلزات مركبات يحل فيها فلز مكافئ واحد محل الهيدروجين فى المجموعة الهيدروكسيلية .

يتفاعل كل جزىء من الأوكسين مع ٤ ذرات من البروم وتوجد فى جزىء الملح المترسب n بقية من جزيئات الأوكسين ، ولهذا تقابل كل ذرة من الفلز $4n$ ذرة من البروم . فمثلاً ، تقابل ذرة الألومنيوم ٣ × ٤ = ١٢ ذرة من البروم أو جزيئان من $KBrO_3$ نظراً لأن مكافئ البروم يساوى وزنه الذرى بينما يساوى مكافئ البرومات ١/٦ وزنها الجزيئى .

تقدير الألومنيوم

يتمتع الأوكسين ، بالمقارنة مع المرسبات الأخرى الشائعة الاستعمال فى التحليل الكمى ، بعدد من المزايا الهامة . وتتلخص مزيته الرئيسية فى أنه يستخدم لترسيب أيونات مختلف الفلزات فى وجود أيونات أخرى .

وهكذا يرسب الألومنيوم بالأوكسين فى محلول حمضى ضعيف بينما تبقى فى المحلول أيونات الفلزات الأرضية القلوية (كالكالسيوم والمغنسيوم والبيريليوم) الموجودة مع الألومنيوم فى آن واحد . ويرسب الأوكسين فى وسط نشادرى الألومنيوم والمغنسيوم معاً . وهو يرسب فى وجود حمض الطرطريك كلا من النحاس والكادميوم والزنك والمغنسيوم ولكنه لا يرسب الألومنيوم .

وعلاوة على ذلك ؛ فإن رواسب هيدروكسى كينولات الفلزات عبارة عن مواد بلورية يمكن فصلها بسهولة من المحلول وغسلها بسرعة . وأخيراً توجد فى راسب هيدروكسى الكينولات كمية ضئيلة جداً من الفلز المدروس ، وبالتالى تكون الخسارة المحتملة فى الراسب قليلة . وينجم عنها خطأ صغير جداً ، الأمر الذى يجعل التقدير بهذه الطريقة دقيقاً إلى حد كاف . فنرى مثلاً ، لدى ترسيب الألومنيوم بالأوكسين أن كتلة الراسب المتكون أكبر بـ ١٧ مرة من كتلة الألومنيوم الموجود فى الوزنة . ولهذا يكون الترسيب بالأوكسين ملائماً بوجه خاص عندما تكون كمية الفلز المدروس فى العينة قليلة .

يمكن إجراء التقديرات بواسطة الأوكسين سواء بالطريقة الوزنية أو الحجمية . فنى الطريقة الوزنية يوزن الراسب من هيدروكسى الكينولات بعد تجفيفه عند الدرجة ١٠٠ ــ ١٥٠ ° م أو تحميصه سلفاً حتى ثبات كتلته علماً بأنه يتحول عندئذ إلى أكسيد الفلز المدروس .

وفى الطريقة الحجمية يذاب الراسب ويعاير بطريقة البرومات ـ البروميد (المعايرة بالبروم) .

بند ٢١ ـ استخدام اليودات وأملاح السريوم والتيتانيوم في معايرات الأكسدة والاختزال

تقدير الأحماض بطريقة الأكسدة والاختزال : يمكن استخدام يودات البوتاسيوم كمادة مؤكسدة فى التقدير غير المباشر للأحماض .

يجرى التفاعل حسب المعادلة التالية :

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

إن كمية KIO_3 المستهلكة (وكذلك كمية اليود المتحرر) تكافئ تماماً كمية الحمض .

ويمكن تقدير كمية الحمض فى المحلول (تعيين عيار المحلول) بطرائق مختلفة : فمثلاً ، تذاب وزنة من KIO_3 فى الماء وتعالج بفائض من محلول KI و $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ، ثم يعاير المحلول الناتج بمحلول الحمض المدروس فى وجود الميثيل الأحمر . يبقى الوسط محايداً طالما توجد فى المحلول KIO_3 . فما أن تضاف النقطة الفائضة الأولى من الحمض حتى يصبح المحلول حمضياً ويتلون بلون أحمر . وعوضاً عن ذلك ، يمكن أن يعالج حجم معين من محلول الحمض المدروس بفائض من KI وKIO_3 ثم يعاير اليود المتحرر بمحلول الثيوكبريتات .

ولهذه الطريقة فى تقدير الأحماض مكانة معتبرة نظراً لأنها تجمع بين طريقة المعايرة بالأكسدة والاختزال وطريقة التعادل .

المعايرة بالسريوم : من الممكن استخدام أملاح السريوم الرباعى التكافؤ كمادة مؤكسدة أيضاً نظراً لأن Ce^{4+} يختزل بسهولة إلى Ce^{3+} الأمر الذى ينجم عنه زوال لون المحلول الأصفر (إن أملاح السريوم الثلاثى التكافؤ عديمة اللون بينما تكون أملاح السريوم الرباعى التكافؤ ملونة بلون أصفر) . ويحضر المحلول القياسى من

الملح $Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$. أما عيار المحلول فيتعين بواسطة أكسالات الصوديوم أو الأمونيوم .

هذا وتستخدم أملاح السريوم كمادة مؤكسدة فى تلك الحالات التى تستخدم فيها البرمنجنات أيضاً . إلا أنها تتمتع بدرجة ثبات أكبر .

المعايرة بالتيتانيوم : تستخدم أحياناً أملاح التيتانيوم الثلاثى التكافؤ (المعايرة بالتيتانيوم) كمادة مختزلة فى معايرات الأكسدة والاختزال ، وذلك لأن Ti^{3+} يتأكسد بسهولة كبيرة إلى Ti^{4+} . وتعتبر الأيونات Ti^{3+} مادة مختزلة أقوى من الأيونات Sn^{2+} .

تكون كلوريدات التيتانيوم الثلاثى التكافؤ ضعيفة الثبات فى المحاليل بينما لا يتغير عيار محلول كبريتات التيتانيوم الثلاثى التكافؤ خلال ٢٠ ساعة ويمكن استخدامه فى سحاحات مكشوفة . ويحضر المحلول القياسى من كبريتات التيتانيوم من الملح التجارى ويختزل التيتانيوم بملغم سائل للزنك ثم يعين عيار المحلول بواسطة برمنجنات البوتاسيوم :

$$5Ti_2(SO_4)_3 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 10Ti(SO_4)_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

الباب الرابع

طريقة التعادل

أ – الأسس النظرية لطريقة التعادل

بند ١ ـ خصائص تعيين نقطة التكافؤ فى طريقة التعادل

طريقة التعادل هى طريقة فى التحليل الحجمى تعتمد على التفاعل بين الأيونات H^+ و OH^-. وتمتاز هذه الطريقة عن غيرها من الطرائق الحجمية بصعوبة تعيين نقطة التكافؤ فيها.

ويبدو لأول وهلة أنه إذا جمعت كميتان متكافئتان (مثلا ، حجمان متساويان من محلولين متساويى التركيز) من الحمض والقلوى ، فان المحلول الناتج يصبح متعادلا تماما. إلا أن هذه النتيجة لا تنطبق على جميع الحالات. فنى عدد من الحالات يظهر فى نقطة التكافؤ وسط قلوى أو حمضى ضعيف. إذن ، فنى طريقة التعادل تنهى المعايرة فى أوساط مختلفة تبعا لقوة الحمض والقاعدة المراد تعديلها. ولهذا فانه عندما تتابع المعايرة فى جميع الحالات حتى ظهور وسط متعادل يكون المحلول عندئذ قد عوير إما أكثر أو أقل من الحد اللازم ، الأمر الذى يؤدى الى الحصول على نتائج غير صحيحة بتاتا.

دعونا نراقب كيف يتغير وسط المحلول فى الدورق عندما نعاير ٢٠ ملل من محلول CH_3COOH ذى التركيز ٠,١ ع بمحلول من $NaOH$ تركيزه ٠,١ ع.

فى بداية المعايرة يوجد فى الدورق محلول حمض ضعيف أى أن الوسط حمضى. وتتضاءل حمضية الوسط إذا أضيف محلول $NaOH$ إلى أن يصبح متعادلا فى نهاية الأمر. ويبدو كأنه يجب إنهاء المعايرة فى هذه اللحظة. إلا أن الكمية المستهلكة حتى هذه اللحظة من محلول $NaOH$ ذى التركيز ٠,١ ع هى فى الحقيقة ليست ٢٠ ملل وإنما أقل من ذلك بكثير. وهذا يعنى أن كميتى الحمض والقلوى

المجتمعتين معا ليستا متكافئتين بعد ، وأن المحلول لم يعاير حتى النهاية . وعندما تضاف الكمية المكافئة من NaOH ، أى العشرين مليلترا بأكملها ، يصبح تفاعل المحلول فى الدورق قلويا ضعيفا . وعند هذه اللحظة فقط يتحول الحمض بأكمله إلى أسيتات الصوديوم وتنتهى المعايرة .

ومن السهل أن ندرك أنه عندما يعاير محلول من NaOH بمحلول حمض الخليك وتنتهى المعايرة فى وسط متعادل يكون المحلول عندئذ قد عوير أكثر من الحد اللازم بكثير نظرا لأنه كان من المفروض فى هذه الحالة إنهاء المعايرة فى وسط قلوى ضعيف .

ينتج مما ذكر أعلاه أنه لا بد قبل الإقدام على المعايرة بطريقة التعادل من الإجابة على السؤالين التاليين :

١ ـ ما هى درجة حمضية أو قلوية المحلول التى يجب عندها إنهاء المعايرة المعنية ؟

٢ ـ كيف نعلم عمليا أن درجة حمضية (قلوية) المحلول المعاير فى الدورق قد بلغت القيمة المطلوبة ؟

فللإجابة على السؤال الأول يجب ، قبل كل شيء ، أن يعبر بدقة عن درجة حمضية أو قلوية المحلول ، وذلك لأن التقدير الكيفى بأن المحلول «قلوى ضعيف» أو «حمضى ضعيف» لا يكفى هنا أبدًا . ولهذا الغرض ، سندرس حالة التوازن فى الجملة :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

أما الإجابة على السؤال الثانى ، فستتضح عندما نتعرف على نظرية الدلائل .

بند ٢ ـ $[H^+]$ و $[OH^-]$ فى المحاليل المائية للألكتروليتات

كما ذكرنا آنفا (انظر الجزء الأول «التحليل الكيفى» الباب الرابع بند ٣) ، تتحقق فى الماء والمحاليل المائية العلاقة التالية :

$$[H^+] \times [OH^-] = K_{H_2O} = 10^{-14}$$

وبناء على هذه العلاقة ، فإن حاصل ضرب تركيزى الأيونات H^+ و OH^- هو قيمة ثابتة وتساوى ١٠^-١٤ (عند الدرجة ٢٠ ـ ٢٥°م) . وتسمى هذه القيمة بالحاصل الايونى (ionic product) للماء . ويكون $[H^+] = [OH^-]$ فى الماء النقى كيميائيا ، أى أن :

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mole / l}$$

ولقد بينا آنفا (انظر الجزء الأول «التحليل الكيفى» الباب الرابع ، بند ٤) أنه يستعمل عادة بدلا من قيمة $[H^+]$ اللوغاريتم السالب لهذه القيمة والذى يسمى بدليل أيونات الهيدروجين (pH) أو الرقم الهيدروجينى :

$$pH = -\log [H^+] = \log \frac{1}{[H^+]}$$

ويكون فى الماء النقى أو المحلول المائى المتعادل :

$$pH = -\log 10^{-7} = 7$$

وتتحقق فى أى محلول مائى العلاقة التالية : $pH + pOH = 14$ ومنها :

فى المحلول المتعادل $pH = pOH = 7$

فى المحلول الحمضى $pH < 7 \;;\; pH < pOH$

فى المحلول القلوى $pH > 7 \;;\; pH > pOH$

بند ٣ ـ قيم الـ pH لمحاليل الأحماض والقواعد القوية

يمكن اعتبار المحاليل المخففة للأحماض والقلويات القوية محاليل متفككة كليا من الناحية العملية وذلك لأن درجة تفككها قريبة من الواحد فمثلا يكون محلول HCl ذو التركيز ٠,٠٠١ ع (0.001 *M*) متفككا بنسبة ٩٢٪ ، أى يمكن عمليا القول بأن توازن تفاعل تفكك حمض الهيدروكلوريك منزاح كليا نحو اليمين :

$0.001\ M$

$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$$

$0.00008\ M$ $\quad$ 0.00092 mole/l $\quad$ 0.00092 mole/l

فعندما يساوى التركيز الكلى لـ $0.001\ M$ HCl يبلغ تركيز الجزيئات غير المتفككة منه $0.00008\ M$ فقط .

وعلى هذا ، فإن تركيز الأيونات فى المحاليل المخففة للأحماض القوية يساوى تقريبا التركيز الكلى لمحاليل هذه الأحماض .

$$pH = -\log C_a = pC_a \quad , \quad [H^+] \approx C_a$$

مثال ١ : كم يساوى pH محلول من حمض الهيدروكلوريك تركيزه ٠,١ ع ؟

نكتب الرقم 0.1 بالشكل التالى : 1×10^{-1} أو اختصارا 10^{-1} . ويكون عندئذ $\log 10^{-1} = -1$ و $-\log 10^{-1} = 1$ ، أى أن $pH = 1$ فى محلول HCl ذى التركيز ٠,١ ع .

إذن ، فعندما يعبر عن تركيز محلول حمض قوى بقيمة تتألف من الرقم واحد مضروبا بالرقم عشرة المرفوع لأس ما ، فإن pH هذا الحمض تساوى قيمة الأس مع إشارة معاكسة .

ويكون حساب pH المحاليل أكثر تعقيدا عندما يعبر عن تراكيزها برقم آخر غير الواحد . ففى مثل هذه الحالات ينبغى أن نتذكر أن أى عدد a يساوى العدد ١٠ مرفوعًا لأس يساوى لوغاريتم هذا العدد : $a = 10^{\log a}$.

مثال ٢ : احسب pH محلول من HCl تركيزه ٠,٠٥ ع .

لدينا هنا $[H^+] = 0.05 = 5 \times 10^{-2}$ ثم أن $5 = 10^{\log 5}$ و $\log 5 = 0.6990 \approx 0.7$.

اذن

$$[H^+] = 10^{0.7} \times 10^{-2} = 10^{-2+0.7} = 10^{-1.3} \quad ; \quad pH = 1.3$$

ويمكن صياغة طريقة حساب pH على النحو التالى : للانتقال من $[H^+]$ إلى pH يجب أن نطرح من عدد الأرقام العشرية الموجودة بعد الفاصلة فى قيمة $[H^+]$ لوغاريتم الرقم المعنوى الموجود فى هذه القيمة . فمثلا ، لدينا $[H^+] = 0.0002$. يساوى عدد الأرقام العشرية بعد الفاصلة 4 ، أما لوغاريتم الرقم الصحيح 2 ، فيساوى 0.3 ومنه :

$$pH = 4 - 0.3 = 3.7$$

وللإسراع فى إيجاد اللوغاريتمات بدقة تصل إلى رقمين بعد الفاصلة يستعان بالجدول التالى :

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1	0	04	08	11	15	18	20	23	26	28	1
2	30	32	34	36	38	40	42	43	45	46	2
3	48	49	51	52	53	54	56	57	58	59	3
4	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	4
5	70	71	72	72	73	74	75	76	76	77	5
6	78	79	79	80	81	81	82	83	83	84	6
7	85	85	86	86	87	88	88	89	89	90	7
8	90	91	91	92	92	93	94	94	95	95	8
9	95	96	96	97	97	98	98	99	99	–	9
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	

ويكتفى من أجل الحسابات التقريبية بالعمود الأول فى هذا الجدول والذى يبدأ من الأعلى بالرقم 0 .

ويساعد هذا الجدول على إيجاد نتائج أية عملية حسابية بسرعة وبدقة تصل إلى رقمين معنويين .

تحسب الـ pH لمحاليل القلويات القوية على غرار طريقة حسابها فى حالة محاليل الأحماض القوية مع فارق واحد هو أنه تحسب هنا فى أول الأمر قيمة pOH ثم

تستخرج منها قيمة pH علما بأن $pH=14-pOH$. وعلى هذا الأساس ، لدينا فى حالة المحاليل المخففة للقواعد القوية :

$$[OH^-] = C_b \quad , \quad pH=14-pC_b$$

حيث C_b تركيز القاعدة ويساوى $[OH^-]$ ،

pC_b اللوغاريتم العكسى لـ C_b .

مثال ٣ : احسب pH محلول من KOH تركيزه ٠,٠٠١ ع .

$$[OH^-]=C_b=0.001 \text{ mole/l} \qquad 0.001=1\times10^{-3}=10^{-3}$$

$$pOH = pC_b = 3$$

$$pH = 14 - 3 = 11$$

مثال ٤ : احسب pH محلول من KOH تركيزه ٠,٠٠٢٥ ع .

$$[OH^-]=0.0025 \text{ mole/l} ; 0.0025=2.5\times10^{-3}=10^{\log 2.5}\times10^{-3}=$$

$$=10^{-3+0.4}=10^{-2.6}; \ pOH=2.6 \ ; \ pH=14-2.6=11.4$$

أو بطريقة أبسط : عدد الأرقام العشرية بعد الفاصلة 4 و $\log 25=1.4$ ومنه :

$$pOH = 4 - 1.4 = 2.6 ; pH = 14 - 2.6 = 11.4$$

ويتطلب الأمر أحياناً إجراء عمليات حسابية عكسية ، أى إيجاد تركيز أيونات الهيدروجين اعتمادًا على القيمة المعروفة لـ pH المحلول . ففى مثل هذه الحالات يستعان بالعلاقة التالية : $pH = -\log[H^+]$.

لنفرض أنه يطلب حساب تركيز أيونات الهيدروجين فى محلول تبلغ قيمة الـpH فيه 2.8 . فاذا كان $-\log[H^+] = +2.8$ فان $\log[H^+] = -2.8$ وبالتالى $[H^+] = 10^{-2.8}$. ولما كان التعبير عن الرقم بهذه العلاقة غير ملائم لذا يفضل أن يكتب على شكل كسر عشرى ، ولهذا يجزأ الأس 2.8 - إلى حدين أحدهما رقم صحيح قريب من الرقم المعنى : $-2.8=(-3)+(+0.2)$. عندئذ تكتب هذه العبارة كما يلى :

$$[H^+] = 10^{0.2}\times10^{-3} \quad \text{أو} \quad [H^+] = 10^{(0.2)+(-3)}$$

نحول الحد الأول إلى كسر عشرى مختلط آخذين بعين الاعتبار أن $a = 10^{\log a}$. ولهذا نفتش فى جدول اللوغاريتمات العكسية عن العدد الذى يساوى لوغاريتمه 0.2 . وهذا العدد (مع التقريب حتى رقمين معنويين) هو 1.6 أى أن $1.6 = 10^{0.2}$. لنضع هذه القيمة فى العبارة السابقة ، فنحصل على :

$$[H^+] = 1.6 \times 10^{-3} = 0.0016 \text{ mole/l}$$

وفى حالة محاليل القلويات القوية حيث تكون pH أكبر من 10 يفضل إيجاد تركيز الأيونات OH^- وليس تركيز الأيونات H^+ ، وذلك للتخلص من الأرقام التى تحوى عدة أصفار .

فمثلا ، عندما تساوى pH المحلول 12.7 يفضل أولا الانتقال من pH إلى pOH ثم حساب تركيز الأيون OH^- :

$$pOH = 14 - 12.7 = 1.3$$

$$[OH^-] = 10^{-1.3} = 10^{-2+0.7} = 10^{0.7} \times 10^{-2} = 5 \times 10^{-2} = 0.05 \text{ g.ion/l}$$

بند ٤ ـ قيم الـ pH لمحاليل القواعد والأحماض الضعيفة

تتفكك الأحماض والقواعد الضعيفة بنسبة قليلة جدا . فبينما يكون محلول HCl ذو التركيز ٠,١ ع (٠,١ جزيئى) متفككا بنسبة ٩٠٪ تقريبا ، نجد أن محلول حمض الخليك CH_3COOH ذا التركيز نفسه متفكك بنسبة ١,٣٤٪ فقط . وبتعبير آخر ، يكون توازن التفاعل

$$\underset{0.09866\ M}{\overset{0.1\ M}{CH_3COOH}} \rightleftharpoons \underset{0.00134 \text{ mole/l}}{H^+} + \underset{0.00134 \text{ mole/l}}{CH_3COO^-}$$

منزاحا بأكمله تقريبا نحو اليسار ، أى أن الكتلة الرئيسية من الجزيئات تبقى دون تفكك .

وبناء على قانون فعل الكتل يكون :

13*

$$\frac{[H^+]\,[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = K_a \qquad (1)$$

فمن هذه المعادلة يتعين بسهولة $[H^+]$ الذى يساوى $[CH_3COO^-]$. اما تركيز الجزيئات غير المتفككة فيساوى تقريباً التركيز الكلى ، أى أن $C_a \approx [CH_3COOH]$. فبوضع هاتين القيمتين فى المعادلة (1) نحصل على :

$$\frac{[H^+]^2}{C_a} = K_a$$

ومنه

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a} \qquad (2)$$

وإذا أخذنا لوغاريتم هذه العلاقة

$$\log [H^+] = \frac{\log K_a + \log C_a}{2}$$

ثم غيرنا جميع الإشارات ، حصلنا على :

$$-\log [H^+] = \frac{(-\log K_a) + (-\log C_a)}{2}$$

حيث

$$-\log C_a = pC_a \;,\; -\log K_a = pK_a \;,\; -\log[H^+] = pH$$

ومنه

$$pH = \frac{pK_a + pC_a}{2} \qquad (3)$$

وهذا يعنى أن الـ pH لمحلول حمض ضعيف تساوى نصف مجموع اللوغاريتمين العكسيين لثابت التفكك الألكتروليتى وتركيز الحمض المعنى .

مثال ١ : احسب pH محلول من CH_3COOH تركيزه ٠,١ ع .

$pC_a = 1$ أى $C_a = 0.1 = 10^{-1}$.

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = 10^{\log 1.8} \times 10^{-5} = 10^{0.26} \times 10^{-5} = 10^{-5+0.26} = 10^{-4.74}$$

ومنه

$$pK_a = 4.74 \quad ; \quad pH = \frac{4.74 + 1}{2} = 2.87$$

وبطريقة مماثلة تستخرج العلاقة المخصصة لتعيين pOH القواعد الضعيفة. فمثلاً ، تكون هذه العلاقة فى حالة NH_4OH على النحو التالى :

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = K_b$$

حيث K_b ثابت تفكك NH_4OH .

ولما كان $[OH^-] = [NH_4^+]$ و $[NH_4OH] = C_b$ فإننا نحصل بعد وضع هذه القيم فى العلاقة السابقة على ما يلى :

$$\frac{[OH^-]^2}{C_b} = K_b \qquad [OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b}$$

وأخيراً نحصل بعد أخذ لوغاريتم هذه العلاقة وتغيير الإشارات فيها ثم إدخال الرمز "p" على :

$$pOH = \frac{pK_b + pC_b}{2} \qquad pH = 14 - \frac{pK_b + pC_b}{2}$$

مثال ٢ : احسب pH محلول من NH_4OH تركيزه ٠,٢ ع .

$$K_b = 1.8 \times 10^{-5} = 10^{\log 1.8} \cdot 10^{-5} = 10^{0.26} \times 10^{-5} = 10^{-4.74}$$

$$C_b = 0.2 = 2 \times 10^{-1} = 10^{\log 2} \times 10^{-1} = 10^{0.3} \times 10^{-1} = 10^{-0.7}$$

$$pK_b = 4.74 \qquad pC_b = 0.7$$

$$pOH = \frac{4.74 + 0.7}{2} = 2.72 \qquad pH = 14 - 2.72 = 11.28$$

تعتبر الأحماض العديدة القاعدية لدى حساب pH محاليلها كأحماض أحادية القاعدية ، وذلك لأنها تتفكك تدريجياً على عدة مراحل حيث يكون التفكك فى المرحلة الأولى أكثر وضوحاً من غيره . فمثلاً ، يتفكك حمض الزرنيخيك الثلاثى

القاعدية على مراحل لكل منها ثابت تفكك خاص بها :

المرحلة الأولى

$$H_3AsO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2AsO_4^-$$

$$K_I = 5.6 \times 10^{-3}$$

المرحلة الثانية

$$H_2AsO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HAsO_4^{2-}$$

$$K_{II} = 1.7 \times 10^{-7}$$

المرحلة الثالثة

$$HAsO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + AsO_4^{3-}$$

$$K_{III} = 3.95 \times 10^{-12}$$

وواضح أن الأيونات H^+ الموجودة فى المحلول قد تكونت جميعها تقريبا من جراء تفكك H_3AsO_4 فى المرحلة الأولى .

بند ٥ ــ الـ pH لمحاليل الأملاح المحلمأة

عندما تعاير قاعدة ضعيفة بحمض قوى ، فإن محلول الملح المتكون فى لحظة التكافؤ (أى فى اللحظة التى يوجد فيها حجمان متكافئان من الحمض والقلوى) لن يكون محايداً ، أى أن pH لن تساوى 7 .

فلمعرفة قيمة pH التى يجب عندها فى هذه الحالة إنهاء المعايرة لابد أن نتعلم كيفية حساب الـ pH لمحلول الملح المتكون .

وهكذا ، يتحقق التوازن التالى لدى معايرة محلول النشادر بحمض الهيدروكلوريك :

$$NH_4OH + H^+ + Cl^- \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^- + H_2O$$

ففى المحلول الناتج ستتحد الأيونات NH_4^+ مع الأيونات OH^- التى توجد دائمًا فى الماء بكمية قليلة ، وسيجرى التفاعل جزئيًا فى الاتجاه العكسى ، أى أنه ستحدث حلمأة NH_4Cl :

$$NH_4^+ + Cl^- + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+ + Cl^-$$

وبإهمال الأيونات Cl^- يمكن كتابة التفاعل على النحو التالى :

$$NH_4^+ + HOH \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$$

إذن ، فالأيونات الموجبة من القاعدة الضعيفة تتحد مع الأيونات OH^- العائدة للماء مما ينجم عن ذلك تحرر الأيونات H^+ حيث يصبح وسط المحلول حمضياً ويزداد تركيز أيونات الهيدروجين.

وكلما كانت القاعدة أضعف انزاح التوازن أكثر فأكثر من اليسار إلى اليمين. ومن هنا ينتج أن التركيز $[H^+]$ فى المحلول يتعين بقدرة القاعدة الضعيفة على التفكك ، أى بقيمة ثابت تفككها :

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_4OH]} \qquad (1)$$

ولما كان مقدار $[H^+]$ الذى يهمنا لا يدخل فى هذه العلاقة ، لذا نقسم الحاصل الأيونى للماء على هذه العلاقة :

$$K_{H_2O} = [H^+]\,[OH^-]$$

$$\frac{K_{H_2O}}{K_b} = \frac{[H^+]\,[OH^-]\,[NH_4OH]}{[NH_4^+]\,[OH^-]} \qquad (2)$$

وباختصار $[OH^-]$ من البسط والمقام نحصل على :

$$\frac{K_{H_2O}}{K_b} = \frac{[H^+]\,[NH_4OH]}{[NH_4^+]} \qquad (3)$$

تسمى النسبة بين الحاصل الأيونى للماء وثابت تفكك القاعدة الضعيفة بثابت الحلمأة ويرمز إليه بـ K_h :

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_b}$$

إن خارج قسمة قيمة ثابتة على أخرى هو قيمة ثابتة أيضاً. لذا ، فإن K_h قيمة ثابتة تعبر عن قدرة ملح القاعدة المعنية على الدخول فى تفاعل الحلمأة.

ولإستخراج المعادلة النهائية يجب إدخال بعض التعديلات على المعادلة (3) . ويظهر من معادلة حلمأة NH_4Cl أنه عندما يتكون جزىء من NH_4OH يتكون ايون واحد من H^+ أيضاً . وهذا يعنى أن $[NH_4OH]=[H^+]$. وبالإضافة لذلك . يمكن اعتبار $[NH_4^+]$ مساوياً لتركيز الملح NH_4Cl المتكون . أى $[NH_4^+]=C_s$ وذلك لأن الأملاح جميعها تتفكك جيداً فى المحاليل المخففة . فانطلاقا من هذه الاعتبارات نجرى التبديل فى المعادلة (3) فتأخذ عندئذ الشكل التالى :

$$\frac{K_{H_2O}}{K_b} = \frac{[H^+]^2}{C_s}$$

ومنه

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot C_s}{K_b}} \qquad (4)$$

ولإيجاد قيمة pH نأخذ لوغاريتم هذه العلاقة ونغير الإشارات ثم نعبر عن اللوغاريتمات السالبة بالرمز p :

$$pH = \frac{pK_{H_2O} + pC_s - pK_b}{2} \qquad (5)$$

وهنا

$$pK_{H_2O} = 14 \quad \text{و} \quad \frac{pK_{H_2O}}{2} = 7$$

وبإخراج هذا العدد الصحيح من الكسر نحصل على الشكل النهائى لعبارة الـ pH لمحلول ملح مشتق من حمض قوى وقاعدة ضعيفة :

$$pH = 7 + \frac{pC_s - pK_b}{2} \qquad (6)$$

تستخرج العلاقة اللازمة لتعيين الـ pH فى محلول ملح مشتق من أنيونات حمض ضعيف وكاتيونات قاعدة قوية (CH_3COONa مثلا) بطريقة مماثلة للطريقة الآنفة الذكر ، بشرط أن يعوض هنا عن K_b بـ K_a وذلك لأن التركيز $[H^+]$ فى هذه العلاقة يتعين بثابت تفكك المكون الضعيف . فإذا قسمنا العلاقة

على معادلة قانون التوازن الأيونى لتفكك CH_3COOH $[H^+][OH^-] = K_{H_2O}$
واختصرنا الحدود المتشابهة ، حصلنا على المساواة التالية :

$$\frac{[OH^-][CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_a} = K_h$$

ومنها ينتج أن :

$$\frac{[OH^-]^2}{C_s} = \frac{K_{H_2O}}{K_a}$$

نظراً لأن معادلة حلمأة CH_3COONa .

$$CH_3COO^- + HOH \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

تقضى بأن $[OH^-] = [CH_3COOH]$ و $[CH_3COO^-] = C_s$.

نجد من معادلة الحاصل الأيونى للماء أن :

$$[OH^-]^2 = \frac{K^2_{H_2O}}{[H^+]^2}$$

وبالتالى :

$$\frac{K^2_{H_2O}}{[H^+]^2 C_s} = \frac{K_{H_2O}}{K_a}$$

ومنه

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K^2_{H_2O} \cdot K_a}{C_s}}$$

$$pH = 7 + \frac{pK_a - pC_s}{2} \qquad (7)$$

مثال ١ : احسب قيمة الـ pH لمحلول من NH_4Cl تركيزه ٠,١ ع ($K_b = 1.79 \times 10^{-5}$ من أجل NH_4OH).

$$C_s = 0.1 = 10^{-1} \quad ; \quad pC_s = 1$$

$$K_b = 1.79 \times 10^{-5} \; ; \; pK_b = 5 - \log 1.79 = 5 - 0.26 = 4.74$$

نضع هذه المعطيات فى العلاقة (6) ، فنحصل على :

$$pH = 7 + \frac{1 - 4.74}{2} = \frac{15 - 4.74}{2} = 5.13$$

مثال ٢ : عند أية قيمة لـ pH يجب إنهاء معايرة محلول من NH_4OH تركيزه ٠,١ ع بمحلول HCl ذى التركيز نفسه ؟

نحسب تركيز الملح (C_s) فى نقطة التكافؤ. فبما أن تركيز كل من المحلولين يساوى ٠,١ ع ، لذا سيتجمع أثناء المعايرة حجمان متساويان منهما ، وبالتالى يصبح الحجم الكلى فى دورق المعايرة عند لحظة التكافؤ أكبر بمرتين من الحجم الأصلى . ولهذا لن يساوى C_s عندئذ ٠,١ ع وإنما يصبح أقل من هذه القيمة بمرتين أى ٠,٠٥ ع . وبالتالى :

$$C_s = 0.05 = 5 \times 10^{-2} \text{ , } pC_s = 2 - \log 5 = 2 - 0.7 = 1.3$$

ونجد ضمن معطيات المثال السابق أن $pK_b = 4.74$. إذن

$$pH = 7 + \frac{1.3 - 4.74}{2} = \frac{15.3 - 4.74}{2} = 5.28$$

مثال ٣ : عند أية قيمة لـ pH يجب إنهاء معايرة محلول من CH_3COOH تركيزه ٠,٢ ع بمحلول من NaOH تركيزه ٠,١ ع ؟

إن تركيز المحلول الثانى أقل بمرتين من تركيز المحلول الأول ، وسيكون الحجم المستهلك من محلول NaOH أكبر بمرتين من الحجم المأخوذ من CH_3COOH . ولهذا سيزداد الحجم فى الدورق لحظة إنتهاء المعايرة ثلاث مرات ، ولن يساوى عندئذ تركيز CH_3COONa ٠,٢ ع بل سيكون أقل من هذه القيمة بثلاث مرات أى ٠,٠٧ ع تقريبًا . وبالتالى :

$$C_s = 0.07 = 7 \times 10^{-2} \qquad pC_s = 2 - \log 7 = 2 - 0.85 = 1.15$$

وبالمقابل ، نحصل من أجل CH_3COOH على ما يلى :

$$K_a = 1.85 \times 10^{-5} \quad , \quad pK_a = 5 - \log 1.8 = 5 - 0.26 = 4.74$$

وأخيرًا نجد بناء على العلاقة (7) أن :

$$pH = 7 + \frac{4.74 - 1.15}{2} = 7 + \frac{3.59}{2} = 8.80$$

ومن السهل استخراج العلاقة اللازمة لحساب قيمتى $[H^+]$ و pH لمحلول ملح مشتق من حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة . ولهذا الغرض يستعان بقيمتى K_b و K_a . وبعد إجراء عدد من التحويلات نحصل فى نهاية الأمر على ما يلى :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \, K_a}{K_b}}$$

$$pH = 7 + \frac{pK_a - pK_b}{2} \qquad (8)$$

وعندما تتحقق المساواة $K_a = K_b$ (كما هو الحال ، مثلاً ، بالنسبة إلى NH_3 و CH_3COOH) يصبح الكسر فى العلاقة السابقة مساوياً الصفر وبالتالى يكون $pH = 7$.

بند ٦ ـ قيم الـ pH لمحاليل الأحماض والقواعد فى وجود الأملاح المشتقة منها

عندما يعاير حمض قوى بقلوى قوى يوجد فى دورق المعايرة الحمض القوى ، أى المتفكك جيدا ، مع ملح قوى التفكك أيضا ، علما بأن تركيز هاتين المادتين يكون غير كبير نسبيا . فى هذه الظروف لن يؤثر أنيون الملح (أو الكاتيون فى حالة القلوى) تأثيرا ملموسا على $[H^+]$ فى حالة معايرة الحمض أو على $[OH^-]$ فى حالة معايرة القلوى .

ولهذا عندما يعاير حمض قوى بقاعدة قوية (أو العكس) ، فان تركيز الأيونات H^+ (أو تركيز OH^-) فى المحلول المعاير ، وبالتالى قيمة الـ pH لهذا

المحلول ، يتعين فقط بكمية الحمض (أو القاعدة) المتبقى غير المعاير ، ولن يتعلق هذا التركيز بتركيز الملح المتكون .

وعندما يعاير حمض ضعيف بقاعدة قوية ، فان الملح المتكون فى المحلول ، خلافا للحالة السابقة ، يؤثر تأثيرا ملموسا على توازن تفكك الحمض وذلك من جراء تكون مخلوط منظم (buffer mixture) .

ويكون فى المحلول المنظم المؤلف من حمض ضعيف وملحه (انظر الجزء الأول «التحليل الكيفى» الباب الرابع ، بند ٨) :

$$[H^+] = \frac{K_a C_a}{C_s}$$

$$pH = pK_a + pC_a - pC_s \qquad (9)$$

ولدى معايرة قاعدة ضعيفة بحمض قوى ينشأ فى المحلول المعاير مخلوط يتألف من القاعدة الضعيفة وملحها المتكون من الحمض القوى . ويكون فى هذه الحالة :

$$[OH^-] = \frac{K_b \cdot C_b}{C_s}$$

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O} \cdot C_s}{K_b \cdot C_b}$$

$$pH = 14 - (pK_b + pC_b - pC_s) \qquad (10)$$

مثال ١ : أضيف إلى ٢٠ ملل من محلول CH_3COOH ذى التركيز ٠,١ ع ٥ ملل من محلول $NaOH$ تركيزه ٠,١ ع . احسب pH المحلول الناتج .

نحسب تركيز CH_3COOH المتبقى بدون معايرة : بما أن الـ ٥ ملل من محلول $NaOH$ ذى التركيز ٠,١ ع تقابل ٥ ملل من محلول CH_3COOH ذى التركيز نفسه ، لذا يبقى بدون معايرة ٢٠ ـ ٥ = ١٥ ملل من محلول CH_3COOH ذى التركيز ٠,١ ع . إلا أن كمية CH_3COOH الموافقة لهذا الحجم من محلوله ذى التركيز ٠,١ ع ستتوزع فى حجم قدره ٢٠ + ٥ = ٢٥ ملل . ومنه :

$$C_a = \frac{0.1 \times 15}{25} = 0.06 \text{ n}$$

نعين الآن C_s. إن كمية CH_3COONa المتكونة من تعادل CH_3COOH بـ ٥ ملل من محلول NaOH ذى التركيز ٠,١ ع والمكافئة لـ ٥ ملل من محلول ذى التركيز ٠,١ ع ستتوزع هى الأخرى فى ٢٥ ملل من المحلول :

$$C_s = \frac{0.1 \times 5}{25} = \frac{0.1}{5} = 0.02 \text{ n}$$

لنحول C_a و C_s إلى pC_a و pC_s :

$$C_a = 0.06 = 6 \times 10^{-2} \quad ; \quad pC_a = 2 - \log 6 = 2 - 0.78 = 1.22$$

$$C_s = 0.02 = 2 \times 10^{-2} \quad ; \quad pC_s = 2 - 0.3 = 1.7$$

فبمعرفة أن $pK_a = 4.74$ (من الأمثلة السابقة) ووضع القيم المحسوبة فى العلاقة (٩) نحصل على :

$$pH = 4.74 + 1.22 - 1.7 = 4.26$$

مثال ٢ : كم يساوى pH المحلول المعاير عندما يضاف إلى ٢٠ ملل من محلول NH_4OH ذى التركيز ٠,١ ع ١٠ ملل من محلول HCl ذى التركيز ٠,١ ع ؟

بما أنه قد بقى من محلول NH_4OH ذى التركيز ٠,١ ع بدون معايرة ٢٠ − ١٠ = ١٠ ملل ، فإن الكمية الموافقة من NH_4OH لن تتواجد فى ١٠ ملل وإنما فى ٢٠ + ١٠ = ٣٠ ملل من المحلول :

$$C_b = \frac{0.1 \times 10}{30} = 0.03 = 3 \times 10^{-2} \quad ; \quad pC_b = 2 - \log 3 = 2 - 0.48 = 1.52$$

$$C_s = \frac{0.1 \times 10}{30} = 0.03 \quad ; \quad pC_s = 1.52$$

فاذا علمنا أن $pK_b = 4.74$ ووضعنا القيم الناتجة فى العلاقة (10) حصلنا على :

$$pH = 14 - (4.74 + 1.52 - 1.52) = 9.26$$

هذا وتدرج جميع العلاقات المستخرجة أعلاه فى الجدول ١ الذى يجب الاستعانة به عند تعيين pH المحاليل .

الجدول ١

العلاقات المستخدمة فى حساب pH وpOH لمختلف المحاليل

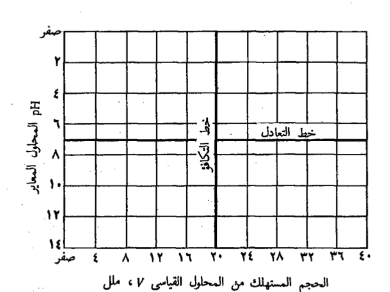
المحلول	$[H^+]$	pH	$[OH^-]$	pOH
حمض قوى	C_a	pC_a	–	–
قلوى قوى	$\frac{K_{H_2O}}{C_b}$	$14 - pC_b$	C_b	pC_b
حمض ضعيف	$\sqrt{K_a \cdot C_a}$	$\frac{pK_a + pC_a}{2}$	–	–
قلوى ضعيف	$\frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_b \cdot C_b}}$	$14 - \frac{pK_b + pC_b}{2}$	$\sqrt{K_b \cdot C_b}$	$\frac{pK_b + pC_b}{2}$
ملح مشتق من : قاعدة ضعيفة وحمض قوى	$\sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot C_s}{K_b}}$	$7 + \frac{pC_s - pK_b}{2}$	–	–
قاعدة قوية وحمض ضعيف	$\sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_a}{C_s}}$	$7 + \frac{pK_a - pC_s}{2}$	–	–
قاعدة ضعيفة وحمض ضعيف	$\sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_a}{K_b}}$	$7 + \frac{pK_a - pC_b}{2}$	–	–
حمض ضعيف + ملحه	$\frac{K_a \cdot C_a}{C_s}$	$pK_a + pC_a - pC_s$	–	–
قاعدة ضعيفة + ملحها	$\frac{K_{H_2O} \cdot C_s}{K_b \cdot C_b}$	$14 - (pK_b + pC_b - pC_s)$	$\frac{K_b \cdot C_b}{C_s}$	$pK_b + pC_b - pC_s$

بند ٧ ـ منحنيات المعايرة

عندما يضاف محلول قلوى إلى حمض ما تتغير درجة حمضية المحلول المعاير ويتحول تفاعل الوسط من حمضى إلى متعادل فقلوى . إذن يتعلق pH المحلول المعاير بحجم المحلول القياسى المضاف وتركيزه . ومن الملائم جدا أن يعبر عن هذه العلاقة بيانيا حيث تنقل قيم الـ pH على محور الصادات وتنقل الحجوم الموافقة لها من المحلول القياسى المضاف على محور السينات .

ويسمى المنحنى المعبر عن تغير قيم pH المحلول المعاير تبعا لحجم المحلول القياسى المضاف بمنحنى المعايرة (titration curve) .

يتغير تركيز الأيونات H^+ أثناء المعايرة ضمن مجال واسع جدا . فمثلا ، يتغير $[H^+]$ أثناء معايرة H_2SO_4 ذى التركيز ٠,١ ع بمحلول NaOH من ١٠$^{-1}$ الى ١٠$^{-7}$. ويتغير التركيز عشر مرات عندما يتغير أس العشرة بمقدار الواحد ، ولهذا يتغير $[H^+]$ فى المثال المذكور ١٠٠٠٠٠٠ مرة . وطبيعى أنه من غير الممكن ترتيب هذه القيم فى شكل بيانى . ومن هنا تظهر بوضوح أفضلية التعبير عن حموضة المحاليل بالرمز pH ، ذلك أن الـ pH فى المثال المذكور تزداد ٧ مرات فقط .



شكل ٦٩ . شبكة مخصصة لرسم منحنيات المعايرة

لنهيئ شبكة لرسم منحنيات المعايرة (شكل ٦٩) ونرتب على محور السينات حجوم المحلول القياسي المضاف وعلى محور الصادات قيم pH . ونسمى الخط الأفقى المار من النقطة الموافقة لـ pH=7 بخط التعادل كما نسمى الخط العامودى المار من النقطة الموافقة للحجم المستهلك من المحلول القياسى فى المعايرة (٢٠ملل مثلا) بخط التكافؤ . وفى الحالات التى تتساوى فيها عيارية كل من المحلول المعاير والمحلول القياسى يوافق هذا الخط حجم المحلول المعاير وحجم المحلول القياسى المستهلك لحظة انتهاء المعايرة (فى نقطة التكافؤ) .

رسم منحنى المعايرة : يقصد برسم منحنى المعايرة وضع النقاط التالية على الشكل البيانى :

١ ـ النقطة الأصلية للمعايرة ، وتوافق قيمة pH المحلول المعاير قبل بدء المعايرة . وتوجد هذه النقطة دائما على الخط العامودى الموافق لحجم قدره صفر ملل من المحلول القياسى .

٢ ـ نقطة التكافؤ ، وتدل على قيمة الـ pH التى يجب عندها إنهاء المعايرة . وتقع دائما على خط التكافؤ .

٣ ـ توضع النقاط الوسطية للمنحنى ، والتى تبين كيف تتغير pH المحلول أثناء عملية المعايرة .

ولوضع هذه النقاط على شبكة الشكل البيانى يستعان بالعلاقات المستخرجة آنفا والخاصة بتعيين pH مختلف المحاليل (انظر الجدول ١) .

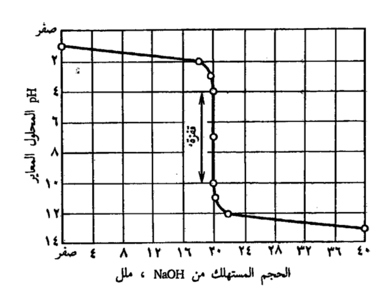
ومن الواضح أن شكل منحنى المعايرة يتوقف على طبيعة التأثير المتبادل بين المحلول المعاير والمحلول القياسى . وسندرس فيما يلى الأنواع الأساسية لمنحنيات المعايرة .

بند ٨ ـ منحنى معايرة حمض قوى بقاعدة قوية

لنراقب كيف تتغير حمضية محلول من HCl لدى معايرته بمحلول من NaOH . ولنفرض أنه يوجد فى دورق المعايرة ٢٠ ملل من محلول HCl ذى التركيز ٠,١ ع

وأن السحاحة مملوءة بمحلول NaOH ذى التركيز ٠,١ ع أيضًا .

النقطة الأصلية لمنحنى المعايرة : نجد أولا النقطة الأصلية لمنحنى المعايرة ، أى pH المحلول قبل بدء المعايرة ، ونسجل هذه النقطة على شبكة الرسم البيانى (شكل ٧٠) . ولقد أخذ للمعايرة محلول من HCl تركيزه ٠,١ ع ، ولهذا يساوى pH المحلول فى دورق المعايرة ١ . إذن ، فإحداثيا النقطة الأصلية لمنحنى المعايرة هما : $V = 0$ و $pH = 1$.



شكل ٧٠ . منحنى معايرة حمض قوى (٠,١ ع من HCl) بقاعدة قوية (٠,١ ع من NaOH)

النقطة النهائية فى المنحنى : نعين الآن النقطة النهائية لمنحنى المعايرة أو نقطة التكافؤ . فبما أن عيارية كل من المحلولين تساوى ٠,١ ، لذا سيلزم لمعايرة ٢٠ ملل من محلول HCl ٢٠ ملل من محلول NaOH أيضا . إذن يجب أن نجد على محور الحجوم النقطة الموافقة للحجم ٢٠ ملل . وفى نقطة التكافؤ يساوى pH المحلول ٧ وذلك لأن فى هذه اللحظة تعادل كليا HCl وسيوجد فى المحلول عندئذ الملح NaCl المتكون من أنيونات الحمض القوى وكاتيونات القاعدة القوية . وملح كهذا لا يخضع لعملية الحلمأة لذا يصبح وسط المحلول متعادلا تماما ، إذن فإحداثيا نقطة التكافؤ فى منحنى المعايرة المعنى هما : $V = 20$ و $pH = 7$.

النقاط الوسطية : بعد تعيين النقطتين الأصلية والنهائية ننتقل إلى تحديد شكل الخط الرابط بينهما أى كيفية تغير حمضية المحلول المعاير أثناء المعايرة . وسنسجل على الشكل البيانى النقاط التابعة لكل قيمة صحيحة من قيم الـ pH .

لدينا فى النقطة الأصلية pH=1 أى $[H^+]=[HCl]=0.1\ n$. أما النقطة التالية على المنحنى ، فيجب أن توافق القيمة pH=2 و $[H^+]=[HCl]=0.01\ n$ ، أى أن تركيز HCl يجب أن ينخفض ١٠ مرات . ومن الواضح أنه لكى يبقى عشر الكمية المأخوذة من HCl للمعايرة أى ٢٠ × ٠,١ = ٢ ملل ، يجب أن يعاير ٢٠ × ٠,٩ = ١٨ ملل من محلول HCl ، الأمر الذى يتطلب ١٨ ملل من محلول NaOH .

إذن فاحداثيا النقطة الوسطية الأولى هما : $V=18$ و pH = 2 . ويتضح من هنا أن حمضية المحلول تتضاءل فى بداية المعايرة ببطء شديد : فلقد استهلك من السحاحة ١٨ ملل NaOH من أصل العشرين مليلترا بينما لم تتغير قيمة الـ pH من جراء ذلك سوى درجة واحدة (من ١ إلى ٢) .

ولخفض تركيز الحمض عشر مرات أخرى من ٠,٠١ع إلى ٠,٠٠١ع والحصول على القيمة pH=3 يجب أن تعاير تسعة أعشار الكمية المتبقية من HCl ، أى ٢ × ٠,٩ = ١,٨ ملل ، الأمر الذى يتطلب تحقيقه ١,٨ ملل من محلول NaOH . وسيستهلك حتى تلك اللحظة ١٨ + ١,٨ = ١٩,٨ ملل من محلول NaOH ، إذن ، فاحداثيا النقطة الوسطية الثانية هما : pH=3 ، $V=19.8$. ويدل وضع هذه النقطة على أن منحنى المعايرة ينعطف بين النقطتين الموافقتين لـ ١٨ و ١٩,٨ ملل من القاعدة المضافة انعطافا حادا تزداد بعده الـ pH بسرعة .

ولإيجاد النقطة التالية من منحنى المعايرة يجب أن تعاير مرة أخرى تسعة أعشار الكمية المتبقية من HCl ، أى ٠,٢ × ٠,٩ = ٠,١٨ ملل . وهذا يتطلب ٠,١٨ ملل من محلول NaOH . اذن ، فاحداثيا النقطة الوسطية الثالثة هما : pH=4 و $V=18+1.8+0.18=19.98$. ينتج من ذلك أنه لا يبقى فى هذه النقطة من العشرين مليلترا المأخوذة للمعايرة من HCl سوى ٠,٠٢ ملل بدون معايرة .

ولو كان بالإمكان أن يضاف إلى المحلول المعاير ٠,٠٢ ملل من محلول NaOH ، لتعادل الحمض كله وأصبحت قيمة pH المحلول مساوية ٧ ، أى أنها تزداد فجأة

من ٤ إلى ٧ ، ولكانت هذه هى نقطة التكافؤ التى تدل على أن المعايرة قد انتهت . ولكن الذى يتم عمليا هو أننا نضيف أثناء المعايرة نقاطا كاملة من المحلول القياسى ، ويساوى حجم النقطة الواحدة ٠,٠٤ ملل . فعندما نضيف نقطة كاملة ، أى ٠,٠٤ ملل ، من محلول NaOH ذى التركيز ٠,١ع فاننا بذلك نجاوز الحجم اللازم لبلوغ نقطة التكافؤ بمقدار ٠,٠٢ ملل ، وهذا يعنى أننا لن نحصل فى دورق المعايرة على محلول متعادل ، بل على محلول قلوى ضعيف جدا . ولهذا ، فإن pH المحلول لن تتغير بالمقارنة مع النقطة الوسطية الثالثة ، حيث pH=4 ، بمقدار ثلاث وحدات (حتى pH=7) ، وإنما ستتغير بمقدار ٦ وحدات ، أى حتى القيمة pH=10 الموافقة للوسط القلوى الضعيف .

هذا ويمكن بطريقة أخرى حساب pH المحلول الموجود فى دورق المعايرة فى تلك اللحظة .

يتجمع فى الدورق ٢٠ ملل من محلول HCl ذى التركيز ٠,١ع و ٢٠,٠٢ ملل من محلول NaOH ذى التركيز ٠,١ع ، أى أن مجموع ما يحتويه الدورق هو ٤٠,٠٢≈٤٠ ملل من المحلول الذى يتضمن حجما فائضا قدره ٠,٠٢ ملل من محلول NaOH ذى التركيز ٠,١ع . وهذا يعنى أن [NaOH] وبالتالى [OH^-] فى هذا المحلول لا يساوى ٠,١ع ، وإنما يكون أقل بمقدار ما تكون ٠,٠٢ أقل من ٤٠ :

$$[OH^-] = \frac{0.1 \times 0.02}{40} = \frac{0.002}{40} = \frac{2 \times 10^{-3}}{4 \times 10} = 0.5 \times 10^{-4} \approx 10^{-4}$$

$$pOH = 4 \qquad pH = 14 - 4 = 10$$

ولن نخطأ كثيرا إذا أجرينا الحساب على أساس الـ ٢٠ ملل الأصلية ولم نأخذ بعين الاعتبار أن حجم المحلول فى الدورق قد ازداد فى نهاية المعايرة من ٢٠ إلى ٤٠ ملل .

ولقد أدت النقطة الأخيرة من القاعدة المضافة إلى تغير فورى فى قيمة الـ pH بمقدار ٦ وحدات ، أى أن [H^+] قد انخفض فورا ١٠^٦ = ١٠٠٠ ٠٠٠ مرة . ولهذا ، فقد اتخذ المنحنى فى هذا القطاع وضعا عموديا بالنسبة لمحور الحجوم .

ويسمى هذا التغير الحاد فى قيمة الـ pH ، والناجم عن إضافة النقطة الأخيرة من المحلول القياسى بقفزة المعايرة ، وهى توافق القسم العمودى من منحنى المعايرة . وتلعب قيمة قفزة المعايرة دورا هاما جدا نظرا لأنه كلما ازداد مجال تغير الـ pH أمكن إجراء المعايرة بدقة أكبر .

وعمليا تنتهى المعايرة عند بلوغ هذه النقطة . ولو تابعنا بعد ذلك إضافة القاعدة إلى المحلول المعاير لاستمرت قلوية هذا المحلول ، أى $[NaOH] = [OH^-]$ ، بالازدياد مقتربة من ٠,١ ع ، ولجرى هذا الازدياد بطريق مماثل لانخفاض الحمضية ، وهذا يعنى أن النصف الثانى من المنحنى يكون منحدرا كالنصف الأول .

إذن ، يتصف منحنى معايرة حمض قوى بقاعدة قوية بالخصائص التالية :

١ ـ تقع النقطة الأصلية للمعايرة فى وسط حمضى قوى .

٢ ـ تقع نقطة التكافؤ على خط التعادل .

٣ ـ تتغير الـ pH ببطء شديد فى بداية المعايرة . أما التغير الحاد فى قيمة الـ pH فيبدأ فقط عند إضافة العشر الأخير من المحلول القياسى .

الجدول ٢

رسم منحنى معايرة حمض قوى بقاعدة قوية

(يعاير ٢٠ ملل من محلول HCl ذى التركيز ٠,١ ع

بمحلول من NaOH تركيزه ٠,١ ع)

حجم المحلول المضاف من القاعدة ، مقدرًا بالملل	حجم الحمض المتبقى مقدرا بالملل	عيارية الحمض المتبقى	$[H^+]$	pH	نقاط المنحنى
0	20	0.1	10^{-1}	1	النقطة الأصلية
18	20 − 18 = 2	0.01	10^{-2}	2	
19.8	20 − 19.8 = 0.2	0.001	10^{-3}	3	النقاط الوسطية
19.98	20 − 19.98 = 0.02	0.0001	10^{-4}	4	
20	0	—	10^{-7}	7	نقطة التكافؤ
فائض قدره 0.02 ml	—	قلوى تركيز 0.00001 n	10^{-10}	10	النهاية الفعلية للمعايرة

٤ ـ تكون قفزة المعايرة (لدى معايرة محلول من الحمض تركيزه ٠,١ ع) كبيرة : من pH=4 حتى pH=10 .

هذا ويمكن تنظيم حساب نقاط منحنى المعايرة فى جدول كالجدول ٢ مثلا .

ولو جرت المعايرة بالعكس ، أى كانت القاعدة فى دورق المعايرة وكان الحمض فى السحاحة لحافظ المنحنى على شكله السابق وانتقلت النقطة الأصلية للمعايرة إلى القسم السفلى من المنحنى عند pH=13 .

بند ٩ ـ منحنى معايرة حمض ضعيف بقاعدة قوية

لندرس كمثال معايرة ٢٠ ملل من محلول CH_3COOH ذى التركيز ٠,١ ع بمحلول من NaOH تركيزه ٠,١ ع أيضا .

النقطة الأصلية لمنحنى المعايرة : تكون النقطة الأصلية لمنحنى معايرة محلول من CH_3COOH تركيزه ٠,١ ع أخفض بكثير من النقطة الأصلية لمنحنى معايرة محلول HCl ذى التركيز ٠,١ ع ويعود ذلك إلى أن تفكك حمض الخليك أقل بمئة مرة تقريبا من تفكك حمض الهيدروكلوريك (تبلغ درجة التفكك الألكتروليتى لمحلول CH_3COOH ذى التركيز ٠,١ ع حوالى $\alpha \approx 1\%$ ، بينما تساوى $\alpha \approx 90\%$ فى حالة محلول من HCl تركيزه ٠,١ ع أيضا) . ومن هنا ينتج أن $[H^+]$ فى محلول CH_3COOH ذى التركيز ٠,١ ع أقل بمئة مرة منه فى محلول HCl ذى التركيز ٠,١ ع أى أن الـ pH لن تساوى 1 وإنما تساوى 3 .

هذا ويمكن إيجاد القيمة الأكثر دقة لـ pH النقطة الأصلية من العلاقة التالية :

$$pH = \frac{pK_a + pC_a}{2} \quad و \quad [H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$$

$$pK_a = 4.74 \qquad K_a = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$pC_a = 1 \qquad C_a = 0.1$$

$$pH = \frac{4.74 + 1}{2} = 2.87 \approx 3$$

12—3168

نقطة التكافؤ : نعين الآن قيمة الـ pH فى نقطة التكافؤ . فنى لحظة انتهاء المعايرة تتجمع فى الدورق كميتان متكافئتان من محلولى CH_3COOH و NaOH ، وبالتالى سيوجد هناك محلول لملح مشتق من الحمض الضعيف والقاعدة القوية . ولدينا من أجل محلول هذا الملح (انظر الجدول ١) :

$$pH = 7 + \frac{pK_a - pC_s}{2} \quad و \quad [H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_a}{C_s}}$$

وفى هذه الحالة ، كما فى الحالة السابقة : $pK_a = 4.74$ ، ويكون تركيز الملح أقل بمرتين من التركيز ٠,١ ع :

$$C_s = 0.05 \text{ n} \qquad pC_s = 2 - \log 5 = 1.3$$

$$pH = 7 + \frac{4.74 - 1.3}{2} = 8.72 \approx 9$$

النقاط الوسطية : بعد تعيين النقطتين البدائية والنهائية للمعايرة ننتقل إلى حساب النقاط الوسطية . فهذه النقاط من المنحنى يجب أن توافق حالة المحلول فى تلك اللحظة ، وهى أن الحمض الضعيف غير المعاير يوجد فى آن واحد مع الملح المتكون من جراء تعادل هذا الحمض جزئيا . إذن ، فلتعيين هذه النقاط يمكن الاستعانة بالعلاقة التى تعطى قيم $[H^+]$ و pH فى محاليل حمض ضعيف أثناء وجود ملح هذا الحمض فيها (انظر الجدول ١) :

$$pH = pK_a + pC_a - pC_s \;;\; [H^+] = \frac{K_a \cdot C_a}{C_s}$$

نحدد النقطة الوسطية الأولى الموافقة لـ ٥ ملل مضافة من محلول NaOH ذى التركيز ٠,١ ع . ولهذا الغرض نعين أولا كمية الحمض المتبقى (مقدرة بالمليلترات من المحلول ذى التركيز ٠,١ ع) . وهى تساوى ٢٠ − ٥ = ١٥ ملل لأن الـ ٥ ملل من محلول NaOH ذى التركيز ٠,١ ع قد عايرت أو عدلت ٥ ملل من محلول CH_3COOH ذى التركيز ٠,١ ع أيضا فتكونت من جراء ذلك كمية مكافئة من CH_3COONa أى ٥ ملل أيضا من محلول تركيزه ٠,١ ع . ويزداد حجم المحلول فى

دورق المعايرة فيصبح مساويا ٢٠ + ٥ = ٢٥ ملل . ويتضمن هذا الحجم كمية CH_3COOH المتبقى . ينتج من ذلك أن C_a فى دورق المعايرة لا يساوى ٠,١ ع وإنما يساوى :

$$\frac{0.1 \times 15}{25} = 0.06 \text{ n} \quad \text{و} \quad pC_a = 2 - \log 6 = 2 - 0.78 = 1.22$$

نحسب الآن تركيز الملح المتكون فى هذه اللحظة من المعايرة : فلقد تكون ، كما رأينا أعلاه ، ٥ ملل من محلول CH_3COONa ذى التركيز ٠,١ ع ، إلا أن هذه الكمية من الملح موجودة فى الحجم الكلى الذى يبلغ ٢٥ ملل . ولهذا يكون :

$$pC_s = 2 - \log 2 = 2 - 0.3 = 1.7 \quad ; \quad C_s = \frac{0.1 \times 5}{25} = 0.02 \text{ n}$$

ومنه :

$$pK_a = 4.74 \; ; \; pC_a = 1.22 \; ; \; pC_s = 1.7$$

فإذا وضعنا جميع هذه المعطيات فى العلاقة التى تعطى قيمة pH المحلول ، حصلنا من أجل النقطة الوسطية الأولى على ما يلى :

$$pH = 4.74 + 1.22 - 1.7 = 4.26$$

نعين النقطة التالية من منحنى المعايرة فى اللحظة التى يضاف عندها ١٠ ملل من محلول NaOH :

$$C_a = \frac{0.1\,(20 - 10)}{20 + 10} = 0.03 \text{ n}$$

$$pC_a = 2 - \log 3 = 2 - 0.48 = 1.52$$

$$C_s = \frac{0.1 \times 10}{30} = 0.03 \text{ n} \; ; \quad pC_s = 1.52$$

$$pH = 4.74 + 1.52 - 1.52 = 4.74$$

نحسب الآن pH النقطة الوسطية التالية عندما $V = 15$ ml :

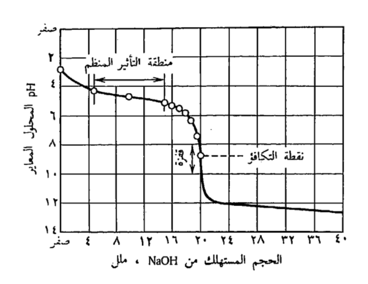
$$C_a = \frac{0.1\ (20 - 15)}{(20 + 15)} = 0.014\ n$$

$$pC_a = 3 - \log 14 = 3 - 1.15 = 1.85$$

$$C_s = \frac{0.1 \times 15}{35} = 0.04\ n \quad ; \quad pC_s = 2 - \log 4 = 2 - 0.6 = 1.4$$

$$pH = 4.74 + 1.85 - 1.4 = 5.19$$

ويتضمن الجدول ٣ حساب النقاط التالية الأخرى من منحنى معايرة محلول CH_3COOH ذى التركيز ١,٠ ع بمحلول من NaOH تركيزه ١,٠ ع أيضا . وبناء على المعطيات المبينة فى الخانتين "V_{NaOH}" و"pH" فقد تم رسم المنحنى الممثل على الشكل ٧١ .



شكل ٧١ . منحنى معايرة حمض ضعيف (٠,١ ع من CH_3COOH) بقاعدة قوية (٠,١ ع من NaOH)

وإذا تابعنا المعايرة بعد ذلك وجدنا أن pH المحلول ستتعين فقط بالكمية الفائضة من محلول NaOH ذى التركيز ١,٠ ع .

الجدول ٣

المعطيات اللازمة لرسم منحنى

V_{NaOH} ، ملل	V_{CH_3COOH} ، ملل	حجم المحلول فى الدورق ، ملل	C_a	pC_a
0	20	20	0.1 n	1
5	15	25	$\frac{0.1 \times 15}{25} = 0.06$ n	1.22
10	10	30	$\frac{0.1 \times 10}{30} = 0.03$ n	1.52
15	5	35	$\frac{0.1 \times 5}{35} = 0.014$ n	1.85
16	4	36	$\frac{0.1 \times 4}{36} = 0.011$ n	1.96
17	3	37	$\frac{0.1 \times 3}{37} = 0.008$ n	2.1
18	2	38	$\frac{0.1 \times 2}{38} = 0.005$ n	2.3
19	1	39	$\frac{0.1 \times 1}{39} = 0.0026$ n	2.6
19.95	0.05	≈ 40	$\frac{0.1 \times 0.05}{40} = 0.0001$ n	4
20	0	40	–	–
20.05	فائض من NaOH قدره 0.05	≈ 40	$C_b = \frac{0.1 \times 0.05}{40} = 0.0001$ n	$pC_b = 4$

معايرة حمض ضعيف بقاعدة قوية

نقطة المنحنى	pH	حساب pH المحلول ($pK_a = 4.74$)	pC_s	C_s
النقطة الأصلية	2.87	$\frac{4.74 + 1}{2}$	–	–
النقطة الوسطية الأولى	4.26	$4.74 + 1.22 - 1.7$	1.7	$\frac{0.1 \times 5}{25} = 0.02$ n
النقطة الوسطية الثانية	4.74	$4.74 + 1.52 - 1.52$	1.52	$\frac{0.1 \times 10}{30} = 0.03$ n
النقطة الوسطية الثالثة	5.19	$4.74 + 1.85 - 1.4$	1.4	$\frac{0.1 \times 15}{35} = 0.04$ n
النقطة الوسطية الرابعة	5.34	$4.74 + 1.96 - 1.36$	1.36	$\frac{0.1 \times 16}{36} = 0.044$ n
النقطة الوسطية الخامسة	5.50	$4.74 + 2.1 - 1.34$	1.34	$\frac{0.1 \times 17}{37} = 0.046$ n
النقطة الوسطية السادسة	5.71	$4.74 + 2.3 - 1.33$	1.33	$\frac{0.1 \times 18}{38} = 0.047$ n
النقطة الوسطية السابعة	6.03	$4.74 + 2.6 - 1.31$	1.31	$\frac{0.1 \times 19}{39} = 0.049$ n
النقطة الوسطية الثامنة	7.44	$4.74 + 4 - 1.3$	1.30	$\frac{0.1 \times 20}{40} = 0.05$ n
نقطة التكافؤ	8.72	$7 + \frac{4.74 - 1.3}{2}$	1.30	$\frac{0.1 \times 20}{40} = 0.05$ n
النقطة النهائية	10.0	$14 - 4$	–	–

إذن ، يتميز منحنى معايرة حمض ضعيف بقاعدة قوية بالخصائص التالية :

١ ـ تقع النقطة الأصلية للمعايرة فى وسط أقل حمضية منه عند معايرة حمض قوى .

٢ ـ تقع نقطة التكافؤ فى وسط قلوى ضعيف .

٣ ـ إن القسم الأوسط من منحنى المعايرة أقل انحدارا منه فى منحنى معايرة حمض قوى .

٤ ـ تكون قفزة المعايرة هنا صغيرة (من $pH=8$ حتى $pH=10$) . وبمقتضى ذلك ، فان القسم العمودى من المنحنى هنا أقصر بكثير منه فى منحنى معايرة حمض قوى .

الفعل المنظم للأيونات CH_3COO^- : إذا نظرنا إلى هذا المنحنى لاحظنا بسهولة أنه أكثر استواء من منحنى معايرة حمض قوى بقاعدة قوية ، وليس فيه ذلك الانعطاف الحاد الملاحظ عند المنحنى المذكور .

وإذا حدث أثناء معايرة محلول HCl بالقلوى أن تغير الـ pH بمقدار الواحد قد تطلب إضافة ١٨ ملل من المحلول القياسى فإنه تكفى فى هذه الحالة إضافة ٤ ملل تقريبًا كى يحدث مثل هذا التغير (أنظر الشكل ٧١) .

ويعود السبب فى هذا التباين إلى أنه عند معايرة حمض قوى بقاعدة قوية يتناقص تركيز الأيونات H^+ من جراء اتحادها مع الأيونات OH^- فقط .

أما فى حالة معايرة حمض ضعيف بقاعدة قوية ، فإن الأيونات H^+ لا تتحد مع الأيونات OH^- فحسب بل وتتحد مع الأنيونات أيضا (أى مع الأيونات CH_3COO^- فى مثالنا هذا) مما يؤدى إلى أن التركيز $[H^+]$ ينخفض فى بداية المعايرة بسرعة أكبر بحيث ينحرف منحنى المعايرة انحرافا أكثر حدة نحو الأسفل .

ويسمى هذا التأثير للأيونات CH_3COO^- التى تسبب تسوية منحنى المعايرة بالفعل المنظم .

تتعين قيمة $[H^+]$ فى محلول حمض ضعيف مع ملحه بالعلاقة (انظر الجدول ١) :

$$[H^+] = \frac{K_a \cdot C_a}{C_s}$$

ومن هنا ينتج أنه عندما يساوى تركيز الحمض فى المحلول تركيز الملح فإن :

$$\frac{C_a}{C_s} = 1 \quad و \quad [H^+] = K_a \quad و \quad pH = pK_a$$

وهذا يعنى أنه إذا كانت قيمتا C_a و C_s فى هذا المزيج متقاربتين ، فإن pH المحلول يبقى ثابتاً حتى ولو أضيفت كميات كبيرة من الحمض والقلوى . وتتحقق مثل هذه النسبة بين C_a و C_s فى النقطة الوسطية الثانية (انظر الشكل ٧١) وذلك عند معايرة حمض ضعيف بقاعدة قوية .

وتلاحظ علاقة مماثلة بالنسبة لـ $[OH^-]$ فى مخاليط محاليل القواعد الضعيفة وأملاحها ، كما هو الحال مثلاً فى المخلوط NH_4Cl+NH_4OH.

هذا وتسمى المخاليط المؤلفة من محاليل حمض ضعيف وملحه (أو قاعدة ضعيفة وملحها) بالمحاليل المنظمة أو المخاليط المنظمة (انظر الجزء الأول «التحليل الكيفى» الباب الرابع ، بند ٨) .

بند ١٠ ــ منحنى معايرة قاعدة ضعيفة بحمض قوى

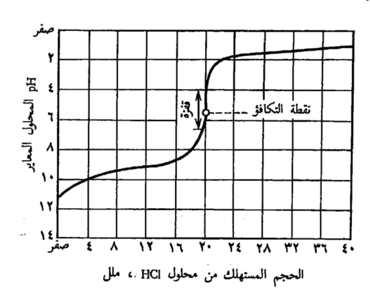
سندرس كمثال معايرة ٢٠ ملل من محلول NH_3 ذى التركيز ٠,١ ع بمحلول من HCl تركيزه ٠,١ ع أيضاً .

خلافاً لجميع الحالات السابقة ، توجد فى دورق المعايرة هنا القاعدة وليس الحمض . ولهذا فإن منحنى المعايرة لا يبدأ من الأعلى نحو الأسفل وإنما بالعكس ، أى من الأسفل نحو الأعلى ، وذلك لأن النقطة الأصلية للمعايرة توافق هنا pH محلول من NH_4OH تركيزه ٠,١ ع . أما النقاط الوسطية على هذا المنحنى ، فتوافق مخلوطاً من قاعدة ضعيفة وملحها ، أى أنها توافق ، كما فى المنحنى السابق ، محلولاً منظماً تكون قيمة الـ pH فيه قريبة من pK_b . ويقوم بالفعل المنظم فى هذه الحالة الأيون NH_4^+ الذى يتفاعل مع الأيونات OH^- مكوناً NH_4OH .

وأخيراً ، فإن نقطة التكافؤ على هذا المنحنى يجب أن توافق pH ملح مشتق من اعدة ضعيفة وحمض قوى أى أنها ستقع فى وسط حمضى ضعيف .

إذن ، فالدلائل المميزة لمنحنى معايرة قاعدة ضعيفة بحمض قوى الشكل ٧٢) هى كالآتى :

- تقع النقطة الأصلية فى وسط قلوى ضعيف .
- تقع نقطة التكافؤ فى وسط حمضى ضعيف .
- القسم الأوسط من المنحنى قليل الانحدار وذلك من جراء الفعل المنظم للأيون NH_4^+ .



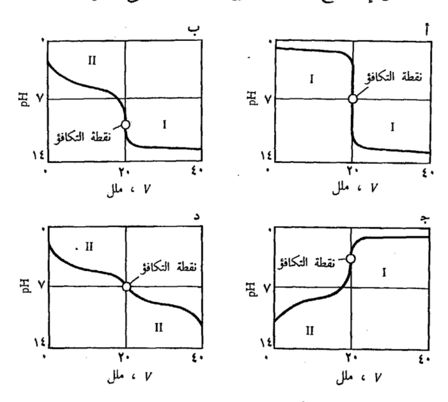
شكل ٧٢ . منحنى معايرة قاعدة ضعيفة (٠,١ ع من NH_3) بحمض قوى (٠,١ ع من HCl)

٤ - إن قفزة المعايرة صغيرة ، فهى تبدأ عند حوالى pH=4 وتنتهى عند pH=6 .

ولاستيعاب مادة هذا البند على نحو أفضل يستحسن أن يعين الطالب بنفسه جميع نقاط منحنى معايرة قاعدة ضعيفة بحمض قوى ، وأن يرتب جميع الحسابات فى جدول يشبه الجدول ٣ ثم يرسم منحنى المعايرة ويقارنه بالمنحنى المبين فى الشكل ٧٢ .

بند ١١ ـ مقارنة منحنيات المعايرة

منحنيات معايرة الأحماض الأحادية القاعدية : إذا نظرنا إلى جميع المنحنيات السابقة لاحظنا أن أجزاءها الواقعة فوق وتحت نقطة التكافؤ تقسم إلى نوعين : النوع الأول وتكون فيه الأجزاء شديدة الانحناء وتوافق حمضاً قوياً أو قاعدة قوية ، والنوع الثانى حيث تكون الأجزاء مائلة قليلاً وتوافق حمضاً ضعيفاً أو قاعدة ضعيفة . وهكذا نرى على منحنى معايرة حمض قوى بقاعدة قوية (شكل ٧٣ ، أ) أن الجزأين العلوى والسفلى شديدا الانحناء . ويختلف الأمر فى منحنى معايرة حمض ضعيف بقاعدة قوية (شكل ٧٣ ، ب) حيث يكون الجزء العلوى منحدراً تدريجياً وينتمى إلى النوع الثانى بينما يكون الجزء السفلى شديد الانحناء وينتمى إلى النوع الأول . وأخيراً نشاهد فى منحنى معايرة قاعدة ضعيفة



شكل ٧٣ . منحنيات معايرة :
أ ـ حمض قوى بقاعدة قوية . ب ـ حمض ضعيف بقاعدة قوية . جـ ـ قاعدة ضعيفة بحمض قوى . د ـ حمض ضعيف بقاعدة ضعيفة

بحمض قوى (شكل ٧٣ ، جـ) أن الجزء السفلى منه منحدر تدريجياً فى حين يكون الجزء العلوى شديد الانحناء .

ونرى بسهولة أن الجزأين العلوى والسفلى فى منحنيات النوع الأول الموافقة للمكونات القوية يطولان مجال قفزة المعايرة بينما يقصره هذان الجزءان فى منحنيات النوع الثانى الموافقة للمكونات الضعيفة . ولهذا تكون قفزة المعايرة أكبر ما يمكن فى المنحنى أ (شكل ٧٣) الحاوى على جزأين من النوع الأول . أما المنحنيان ب و جـ ، فيتألف كل منهما من جزأين مختلفين ينتميان إلى النوعين الأول والثانى ولهذا تكون قفزة المعايرة فى كل منهما أقصر بكثير منها فى الحالة الأولى . وعلى هذا الأساس ، فإن قفزة المعايرة تتناقص دوماً فى حال وجود مكون ضعيف . فعندما تعاير قاعدة ضعيفة بحمض ضعيف يكون منحنى المعايرة مؤلفاً من جزأين من النوع الثانى (شكل ٧٣ ، د) ولن يحتوى أبداً على جزء عمودى ، وهذا يعنى أنه لن تتكون قفزة فى هذه الحالة . ففى هذا النوع من المعايرة يتغير pH المحلول المدروس تدريجياً بحيث يتعذر عملياً تعيين اللحظة التى يجب عندها إنهاء المعايرة (أى نقطة التكافؤ) ، ولهذا لا تطبق أبداً هذه المعايرة .

منحنيات معايرة الأحماض العديدة القاعدية : تتفكك الأحماض العديدة القاعدية ، كما هو معلوم ، على مراحل متتابعة . وهذا التفكك المتتابع لا يؤثر فى حالة الأحماض القوية على طبيعة منحنيات المعايرة التى يكون شكلها مماثلاً لما هو عليه فى حالة الأحماض الأحادية القاعدية . ولهذا تكون نقطة التكافؤ واحدة فى منحنى معايرة حمض الهيدروكلوريك الأحادى القاعدية وحمض الكبريتيك الثنائى القاعدية .

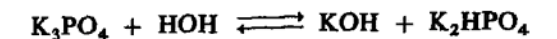
ويختلف الأمر تماماً لدى معايرة الأحماض الضعيفة العديدة القاعدية . وكمثال على ذلك ، سنأخذ اورثو حمض الفوسفوريك H_3PO_4 . فهذا الحمض يتفكك على ثلاث مراحل لكل مرحلة منها ثابت تفكك خاص بها :

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \qquad K_I = 1.1 \times 10^{-2}$$

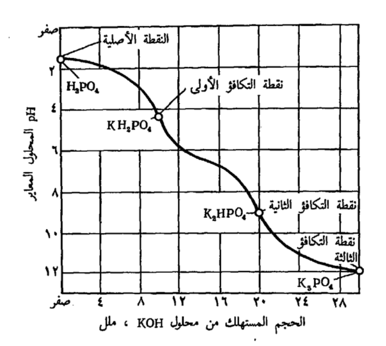
$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_{II} = 2.0 \times 10^{-7}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-} \qquad K_{III} = 0.9 \times 10^{-12}$$

فني هذه الحالة يبدو وكأنه يوجد مخلوط من ثلاثة أحماض لها ثلاثة ثوابت تفكك مختلفة . ولهذا نرى عند معايرة هذه الاحماض أن لكل مرحلة تفكك نقطة تكافؤ خاصة بها تتميز بانحناء المنحنى . وهكذا يجب أن توجد على منحنى معايرة حمض الفوسفوريك بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ثلاث نقاط تكافؤ وثلاث قفزات موافقة لها (شكل ٧٤) . بيد أن جميع هذه الانحناءات ليست حادة وبخاصة الانحناءان الثانى والثالث . ولا يمكن عملياً أن نعين بدقة نوعاً ما سوى نقطة التكافؤ الأولى . والنقطة الثانية ليست واضحة جيداً . أما نقطة التكافؤ الثالثة ، فيمكن القول من حيث المبدأ إنها غير موجودة . ويعود السبب فى ذلك إلى حلمأة K_3PO_4 التى تتكون أثناء المعايرة :



$$K_3PO_4 + HOH \rightleftharpoons KOH + K_2HPO_4$$



شكل ٧٤ ـ منحنى معايرة حمض الفوسفوريك
(محلول تركيزه ٠,١ ع) بمحلول من هيدروكسيد
البوتاسيوم (تركيزه ٠,١ ع)

تختلف قلوية المحلول النهائى اختلافاً قليلاً عن قلوية المحلول القياسى . ومن المألوف أنه لا يتسنى لنا تعيين نقاط التكافؤ الموافقة لمراحل تفكك الحمض العديد

القاعدية ، إلا عندما تختلف ثوابت تفكك المراحل الثلاثة بعضها عن البعض بأكثر من ١٠^٦ مرة .

بند ١٢ ـ الأدلة المستخدمة فى طريقة التعادل

يمكننا باستخدام العلاقات المستخرجة فى البنود السابقة وبعد معرفة الخواص الكيميائية للمواد المشتركة فى المعايرة أن نحسب بدقة كافية قيمة pH المحلول المعاير ، التى يجب عندها إنهاء المعايرة . فلكى تتحقق المعايرة بطريقة التعادل لا بد من تحديد اللحظة التى تتساوى عندها قيمة pH محتويات الدورق مع قيمة الـ pH المحسوبة ، ومن الواضح أنه فى هذه اللحظة يجب أن تحدث فى المحلول تغيرات ما يمكن تحديدها إما بالمراقبة المباشرة أو بواسطة أجهزة القياس فى الحالات الأكثر تعقيداً .

وغالباً ما يستدل على لحظة انتهاء المعايرة بتغير لون الدليل الذى تضاف كمية قليلة منه إلى المحلول المعاير .

ويعرف الدليل فى طريقة التعادل بأنه مادة يتغير لونها فى مجال معين لقيم pH الوسط الموجودة فيه .

وهناك العديد من المركبات العضوية التى يتغير لونها تبعاً لدرجة حمضية أو قلوية الوسط ، علماً بأن هذا التغير فى اللون يحدث عند قيم مختلفة لـ pH المحلول طبقاً لخواص هذه المواد .

تختلف قيمة الـ pH التى يجب عندها إنهاء المعايرة من حالة إلى أخرى ، ولهذا لا بد من تحديد الدليل الواجب استخدامه فى كل معايرة .

ولتجنب ارتكاب أخطاء فادحة أثناء اختيار الدليل ، ينبغى ، قبل كل شىء ، توضيح بنائه الكيميائى والأسباب المؤدية إلى تغير لونه .

وهناك عدة نظريات تفسر سبب تغير لون الأدلة وسندرس من بينها النظرية التى توضح هذه الظاهرة بأسلوب سهل المنال .

تغير لون الأدلة : إن أغلبية الأدلة هي أحماض أو قواعد عضوية ضعيفة . لذا يمكن تمثيل جزىء الدليل بالصيغة HInd أو IndOH .

وإذا كان الدليل حمضا ، فانه يجب أن يتفكك فى المحلول إلى الأيونات

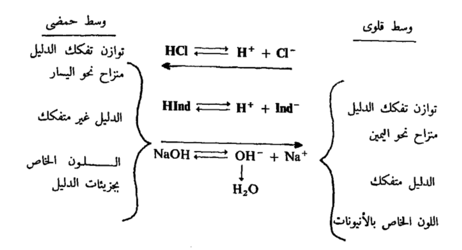
$$H\,Ind \rightleftharpoons H^+ + Ind^-$$

علما بأن هذا التفاعل عكوس .

تتمتع الأدلة بخاصة أساسية تسمح باستخدامها للغرض المذكور أعلاه ، وتتلخص هذه الخاصة فى أن لون أنيونات الأدلة (أو كاتيوناتها فى حالة الدليل القلوى) يختلف عن لون جزيئاتها غير المتفككة .

وبناء على النظرية الأيونية للأدلة ، فان تغير لون الدليل ناجم عن انزياح توازن التفكك . فاذا كان هذا التوازن منزاحا نحو اليسار كانت الجزيئات غير المتفككة من الدليل هى الغالبة فى المحلول وتلون هذا الأخير بلون الجزيئات . وفى حال انزياح توازن التفكك نحو اليمين تتغلب أيونات الدليل فى المحلول الذى يتلون عندئذ بلون الأنيون . وأخيرا عندما توجد فى المحلول فى آن واحد كميات متساوية تقريبا من جزيئات وأيونات الدليل يكون لون المحلول عندئذ خليطا من لونى الجزيئات والأيونات .

ما الذى يعين حالة توازن هذا التفاعل وإزاحته ؟ يتعين ، بمقتضى قانون فعل الكتل ، تركيز كل من أنيونات الدليل وجزيئاته غير المتفككة بتركيز الأيونات H^+ أى بـ pH المحلول الذى يوجد فيه الدليل . إذ يؤدى ارتفاع $[H^+]$ إلى انخفاض $[Ind^-]$ وازدياد $[HInd]$ بينما يحدث عكس ذلك فى حال انخفاض $[H^+]$. ومن الواضح أنه عند إضافة حمض إلى المحلول يزداد $[H^+]$ ويتزاح توازن تفكك الدليل نحو اليسار . وعلى العكس من ذلك ، فان إضافة مادة قلوية تؤدى إلى انخفاض $[H^+]$ (من جراء اتحاد الأيونات H^+ مع الأيونات OH^- مكونة جزيئات من H_2O) وإزاحة توازن تفكك الدليل نحو اليمين . هذا ويمكن عرض ما ذكر أعلاه فى المخطط التالى :



ينتج من ذلك أنه إذا كان الدليل وهو فى حالة غير متفككة ملونا بلون أحمر وكانت الأنيونات الناشئة عن تفككه صفراء اللون ، تلون هذا الدليل فى الحمض بلون أحمر وفى القلوى بلون أصفر .

وبناء على النظرية اللونية ، فان تغير لون الأدلة مرتبط باعادة التجمع العكوس للذرات فى جزىء المركب العضوى . ويطلق على هذه الظاهرة فى الكيمياء العضوية اسم التوتومرية (tautomerism) أو الايسومرية الدينامية (dynamic isomerism) . وإذا حصل بنتيجة التغير التوتومرى للبناء أن ظهرت فى جزىء المركب العضوى زمر خاصة (تحتوى عادة على روابط ثنائية وأحادية متتابعة) تدعى الكروموفورات (chromophores) ، فان المادة العضوية تتلون عندئذ . ويتغير هذا اللون عندما يؤدى التحول التوتومرى إلى تغير فى بناء الكروموفور ، فى حين يزول اللون نهائيا عندما يصبح الجزىء بعد عملية إعادة التجمع خاليا من الكروموفورات .

وعلى هذا الأساس ، فان الدليل الواحد يمكن أن يوجد فى شكلين يختلف بناء الجزيئات فيهما ، أضف إلى ذلك أن كل شكل منهما يستطيع التحول إلى الشكل الآخر بحيث يتحقق توازن بينهما فى المحلول .

وكمثال على ذلك يمكن دراسة التغيرات البنيوية فى جزىء الفينولفثالين والناجمة عن تأثير محاليل القلويات والأحماض (عند مختلف قيم الـ pH). تتكون من جراء التغير التوتومرى فى بنية جزىء الفينولفثالين الزمرة الكروموفورية $=\langle\;\rangle=$ التى تسبب ظهور اللون . ويتم ذلك حسب التفاعل التالى :

وسط قلوى ⇌ وسط حمضى $+2H^{+}$

يتم انزياح التوازن بين الشكلين التوتومريين تدريجيا . لذا لا يتغير لون الدليل فورا بل يتحول من خلال اللون المختلط إلى لون الأنيونات . وعمليا لا يظهر لون جسيمات الشكل الملون عندما تكون نسبتها أقل من ١٠٪. ويصبح اللون واضحا جدا عندما تزيد نسبة الجسيمات الملونة عن ٩٠٪ .

هذا وتظهر فى الجدول ٤ عملية تغير لون الدليل تبعا لدرجة تفككه .

الجدول ٤

تغير لون الدليل تبعًا لدرجة تفككه

درجة تفكك الدليل بالنسبة المئوية ٪	عدد الجزيئات فى المحلول	عدد الأيونات فى المحلول	المحلول ملون بلون
< ١٠	كبير	قليل جدًا	الجزيئات
> ١٠ ولكن < ٥٠	كبير	قليل	الجزيئات مع مسحة من لون الأيونات
٥٠	متساو		مختلط
> ٥٠ ولكن < ٩٠	قليل	كبير	الايونات مع مسحة من لون الجزيئات
٩٠ <	قليل جدًا	كبير	الأيونات

مجال تحول الأدلة : لو كانت جميع الأدلة أحماضا أو قواعد متساوية القوة لانزاح توازن تفاعل تفككها عند قيمة واحدة لـ $[H^{+}]$ ، ولتغير لونها عند pH واحدة . بيد أن الأدلة بمختلف أنواعها أحماض أو قواعد متباينة القوة ولها ثوابت تفكك مختلفة .

يرمز إلى ثابت تفكك الدليل بالرمز K_{ind} :

$$K_{ind} = \frac{[H^{+}][Ind^{-}]}{[HInd]} \qquad (1)$$

وكلما ازداد K_{ind} تعذر انزياح التوازن الأيونى .

عند أية قيمة لـ pH سيتغير لون الدليل ؟ تحسب هذه القيمة بسهولة اعتمادا على معادلة التوازن الأيونى للدليل وعلى معطيات الجدول ٤ .

فبناء على الجدول ٤ ، يتلون الدليل بلون مختلط وسطى عندما يكون تركيز الأيونات مساوياً تركيز جزيئات الدليل غير المتفككة ، أى عندما :

$$\frac{[Ind^-]}{[HInd]} = 1$$

فبموجب هذا الشرط نحصل من المعادلة (1) على : $[H^+]=K_{ind}$ و $pH=pK_{ind}$. إذن يكون لون الدليل مختلطاً عندما يساوى pH الوسط $pH=pK_{ind}$. ولكن تغير لون الدليل لا يحدث فوراً بل تدريجياً حيث أن لون أيوناته يبدأ بالامتزاج مع لون جزيئاته عند $[Ind^-]=10\ \%$ و $[HInd] = 90\%$ أى عند النسبة :

$$\frac{[Ind^-]}{[HInd]} = \frac{10}{90} = \frac{1}{9} \approx \frac{1}{10}$$

وبوضع هذه القيمة فى المعادلة (1) نحصل على :

$$[H^+]\ \frac{1}{10} = K_{ind} \qquad [H^+] = \frac{K_{ind} \times 10}{1}$$

$$pH = pK_{ind} - 1$$

وينتهى تغير لون الدليل عندما :

$$\frac{[Ind]}{[HInd]} = \frac{90}{10} \approx 10$$

ونجد بعد التعويض فى المعادلة (1) :

$$[H^+] \cdot 10 = K_{ind} \qquad [H^+] = \frac{K_{ind}}{10}$$

$$pH = pK_{ind} + 1$$

إذن ، فعندما يضاف القلوى إلى الحمض يبدأ تغير لون الدليل عند $pH = pK_{ind} - 1$. ويتلون هذا الدليل بلون جديد عند $pH = pK_{ind} + 1$. ولن يتغير اللون بعد ذلك مهما أضفنا من القلوى ، وذلك لأن تغير اللون ينجم عن انخفاض كمية الجزيئات غير المتفككة وازدياد كمية الأيونات . أما عند

$pH = pK_{ind} + 1$ ، فتكون الغالبية العظمى من جزيئات HInd قد تفككت ، وبالتالى لن يزداذ عددها فى المحلول بعد ذلك .

ويسمى مجال قيم الـ pH الذى يتغير فيه لون الدليل بمجال تحول الدليل .

يتعين مجال تحول الدليل بقيمة ثابت تفككه ، وهذه القيمة K_{ind} تختلف من دليل إلى آخر ، لذا فإن مجالات تحول الأدلة تقع فى مناطق مختلفة من سلم الـ pH علماً بأن مجال تحول كل دليل يساوى حوالى وحدتين من الـ pH .

هذا وتدرج فى الجدول ٥ المعطيات الأساسية لبعض الأدلة الشائعة الاستعمال كما يمثل الشكل ٧٥ مجالات تحول الأدلة .

الميثيل البرتقالى
الميثيل الأحمر
المتعادل الأحمر
الفينولفثالين
صفر
١
٢
٣
٤
٥
٦
٧
٨
٩
١٠
١١
١٢
١٣
١٤
pH
وردى
أحمر
أحمر
عديم اللون
٣,١
٤,٢
٤,٤
٦,٢
٦,٨
٨
٨
١٠
أصفر
أصفر
بنى مصفر
قرنزى

شكل ٧٥ . مجالات التحول لبعض الأدلة

وإلى جانب الأدلة التى تتصف بمجال تحول واحد ، هناك أدلة أخرى يتغير لونها فى عدة مجالات من الـ pH. مثال ذلك الميثيل البنفسجى (بنفسجى الميثيل) الذى يتلون بثلاثة ألوان توافق كل لون منها قيمة pH خاصة به :

pH الوسط	لون الدليل
من ٠,١٣ الى ٠,٥	أصفر يتحول إلى أخضر
من ١ الى ١,٥	أخضر يتحول إلى أزرق
من ٢ الى ٣	أزرق يتحول إلى بنفسجى

وإذا خلطنا محاليل عدة أدلة بعضها مع بعض حصلنا على أدلة «عامة» (universal indicators) يتغير لونها على امتداد سلم الـ pH كله (انظر الجزء الأول «التحليل الكيفى» الباب الرابع ، بند ٧) .

بند ١٣ - تعيين pH الوسط بواسطة الأدلة

كيف يمكن تعيين pH محلول مجهول بواسطة الدليل ؟

لنفرض أنه أضيفت إلى المحلول نقطة من دليل الميثيل البرتقالى فتلون المحلول من جراء ذلك بلون أصفر . ويبين الشكل ٧٥ أن اللون الأصفر للميثيل البرتقالى يوافق قيم الـ pH من ٤,٤ الى ١٤ ، وهذا يعنى أن المحلول المدروس يمكن أن يكون حمضيا ضعيفا (pH=4.4–7) ومتعادلا (pH=7) وقلويا ضعيفا (pH=7–10) وحتى أنه قد يكون قلويا قويا (pH > 10) . وعلى هذا فاننا نحصل فى المثال المذكور بواسطة دليل الميثيل البرتقالى على معلومات طفيفة حول حمضية المحلول المدروس . إذ يمكن القول فقط بأن المحلول المعنى ليس حمضيا قويا .

لندرس الآن حالة ثانية وهى أن المحلول المدروس قد تلون بلون وردى من جراء إضافة الميثيل البرتقالى إليه . ففى هذه الحالة يمكن اعتمادا على الشكل ٧٥ نفسه التوصل إلى نتيجة أكثر تحديدا مفادها أن هذا المحلول حمضى قوى لأنه لو كان حمضيا ضعيفا أو قلويا لتلون باللون الأصفر بعد إضافة الميثيل البرتقالى . وبالرغم من أن هذه النتيجة أكثر تحديدا منها فى الحالة الأولى إلا أنها لا تلبى الدقة التى يتوخاها المحلل الكيميائى .

وأخيرا ندرس حالة ثالثة وهى عندما يتلون المحلول بعد إضافة الميثيل البرتقالى بلون وسطى هو اللون البرتقالى . فاذا علمنا أن الميثيل يتلون بلون برتقالى فقط فى مجال الـ pH الواقع بين ٣,١ و ٤,٤ أمكن القول بأن pH المحلول أكبر من ٣,١ وأقل من ٤,٤ . وبناء على هذا المثال ، يمكن التوصل إلى نتيجة مفادها أن الدليل لا يعطى قيمة معينة لـ pH المحلول إلا عندما توافق هذه القيمة اللون الانتقالى للدليل أى مجال تحول الدليل .

إذن ، لا تتعين قيم pH المحاليل بدليل واحد بل تحتاج إلى مجموعة كاملة منها يمكن بواسطتها تعيين تفاعل وسط المحاليل بدقة تصل الى ٠,١ – ٠,٣ وحدة من الـ pH .

إن مجالات تحول الأدلة المبينة على الشكل ٧٥ تغطى القسم الأكبر من سلم الـ pH (من ٣ الى ١٠) أى أنها تشمل ذلك المجال من قيم الـ pH الذى تنتهى فيه عادة أغلبية المعايرات . ولهذا يكتفى عمليا بأربعة أو حتى ثلاثة أدلة من الأدلة المذكورة . وليس من الضرورى تعيين نقطة التعادل (pH = 7) أثناء المعايرة .

وعند استخدام الأدلة يجب ألا ننسى أن الأدلة نفسها هى أحماض فى أغلب الحالات . فنرى مثلا أن الميثيل البرتقالى حمض أقوى من حمض الخليك . ولهذا ، فان إضافة كميات كبيرة من الدليل إلى المحلول المعاير ستؤدى إلى ارتكاب أخطاء كبيرة ، نظرا لأن قسما من المحلول القياسى سيصرف على تعادل الأيونات H^+ العائدة للدليل حيث سيتكون من جراء ذلك ملح جيد التفكك . وبالإضافة إلى ذلك ، تنخفض حدة تغير لون الدليل كلما ازداد تركيزه ، الأمر الذى يؤدى إلى ازدياد أخطاء التعيين .

الجدول ٥

صفات الأدلة الشائعة الاستعمال

الدليل	K_{ind}	pK_{ind}	مجال التحول ، pH	اللون: وسط حمضى قوى	اللون: وسط قلوى قوى	اللون: عند $pH = pK_{ind}$
التروبيولين – 00	6.3×10^{-3}	2	1.3 – 3.2	أحمر	أصفر	برتقالى
الميثيل البرتقالى	1.8×10^{-4}	4	3.1 – 4.4	وردى	أصفر	برتقالى
الميثيل الأحمر	10^{-5}	5	4.2 – 6.2	أحمر	أصفر	برتقالى
عباد الشمس	–	–	5 – 8	أحمر	أزرق	بنفسجى
المتعادل الأحمر	10^{-7}	7	6.8 – 8.0	أحمر	أصفر	برتقالى
الفينولفثالين	2×10^{-10}	10	8.2 – 10	عديم اللون	أحمر قرمزى	وردى
الأليزارين الأصفر	10^{-12}	12	11 – 13	أصفر	بنفسجى	ليلكى

اختيار الدليل : قبل الشروع فى المعايرة لا بد أولا من حساب قيمة الـ pH التى يجب عندها إنهاء معايرة المحلول . وانطلاقا من هذه القيمة يتم اختيار الدليل نظرا لأن لونه يجب أن يتغير عند قيمة الـ pH الموافقة لنقطة تكافؤ المعايرة المعنية . فمثلا عندما تقع نقطة التكافؤ أثناء معايرة حمض الخليك بهيدروكسيد الصوديوم بالقرب من $pH = 9$ فانه ينبغى لتنفيذ هذه المعايرة اختيار دليل ذى مجال تحول يغطى هذه القيمة أيضا . ونجد فى الجدول ٥ أن دليل الفينولفثالين يلبى هذا الشرط (يقع مجال تحوله بين $pH = 8$ و $pH = 10$) .

فبإضافة نقطة من محلول الفينولفثالين إلى حمض الخليك المدروس يتكون محلول عديم اللون تضاف إليه المادة القلوية إلى أن يتلون بلون وردى . فى هذه اللحظة يكون pH المحلول مساويا ٩ ، وهذا ما يدل على بلوغ النسبة التكافؤية بين الحمض والقلوى . عندئذ يجب إنهاء المعايرة وقراءة الحجم المستهلك من السحاحة .

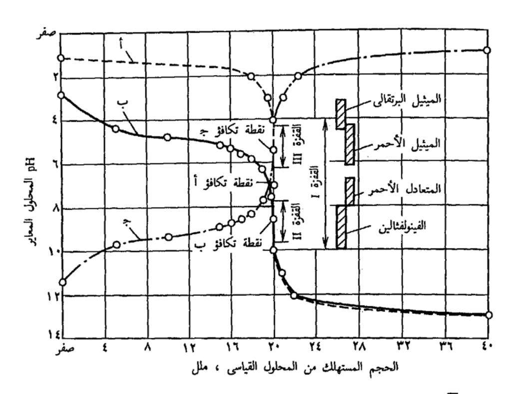
والحقيقة أنه لا ضرورة للتفتيش عن الدليل الذى يوافق pH مجال تحوله pH نقطة التكافؤ فى المعايرة المعنية . فكما تدل منحنيات المعايرة ، فان نقطة التكافؤ تقع تقريبا فى منتصف قفزة الـ pH . وهذه القفزة تحدث عند تغير pH المحلول من جراء إضافة النقطة الأخيرة من المحلول القياسى . ولهذا فان لون جميع الأدلة التى يوافق مجال تحولها قفزة المعايرة يتغير بمجرد إضافة النقطة الأخيرة .

تنتج مما ذكر أعلاه القاعدة الأساسية فى اختيار الدليل . وهى تنص على أن المعايرة فى طريقة التعادل يجب أن تجرى فى وجود ذلك الدليل الذى يقع مجال تحوله ضمن مجال قفزة الـ pH على منحنى معايرة المادة المعنية .

وما دامت جميع أشكال المعايرة المطلقة فى طريقة التعادل تنحصر ضمن ثلاثة أنواع أساسية تقابلها ثلاثة أنواع من منحنيات المعايرة (شكل ٧٦) ، فاننا سندرس قضية اختيار الدليل لكل حالة من هذه الحالات .

معايرة حمض قوى بقاعدة قوية . يدل منحنى معايرة حمض قوى بقاعدة قوية (المنحنى أ) على أن النقطة الأخيرة من محلول القاعدة القياسى تسبب فى هذه الحالة تغيراً حاداً فى قيمة الـ pH (من ٤ إلى ١٠) . فى هذا المجال من قيم

الـ pH يتغير لون أغلبية الأدلة المعروفة . وهذا يعنى أن استخدام أى دليل من الأدلة المذكورة أعلاه (انظر الجدول ٥ والشكل ٧٦) باستثناء الدليلين الأول والأخير يؤدى فى هذه الحالة إلى الحصول على نتيجة واحدة تقريباً .



شكل ٧٦ . منحنيات معايرة : أ ـ حمض قوى بقاعدة قوية . ب ـ حمض ضعيف بقاعدة قوية . جـ ـ قاعدة ضعيفة بحمض قوى . الأعمدة المخططة تدل على مجالات تحول الأدلة

معايرة حمض ضعيف بقاعدة قوية . تحدث القفزة أثناء هذه المعايرة (المنحنى ب) فى مجال من قيم الـ pH يتراوح من ٨ إلى ١٠ ، ولهذا فإن اختيار الدليل أكثر تحديداً منه فى السابق . ففى هذه الحالة يمكن استخدام الفينولفثالين فقط نظراً لأن مجال تغير لونه يقع ضمن المجال المذكور لقيم الـ pH .

ولإظهار مدى الأخطاء التى قد ترتكب من جراء عدم اختيار الدليل بشكل صحيح سندرس كمثال حالة معايرة محلول من حمض الخليك تركيزه ٠,١ بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه ٠,١ ع وذلك فى وجود أدلة مختلفة .

لنفرض أنه استخدم لهذا الغرض الميثيل البرتقالى الذى يتراوح مجال تحوله من pH = 3.1 إلى pH = 4.4 فكما يدل المنحنى (انظر الشكل ٧١ ، ص٢٤٣) ، فإن pH = 2.87 قبل بدء المعايرة . وهذا يعنى أن الميثيل البرتقالى المضاف يلون المحلول بلون وردى . ولكن قيمة pH المحلول تصبح مساوية ٣ فى اللحظات الأولى من بدء المعايرة ، أى أنه بعد إضافة حوالى ٠,٥ ملل من المحلول القياسى تظهر فى المحلول المعاير مسحة صفراء وذلك لأن الحد العلوى لمجال تحول الميثيل البرتقالى يساوى ٣,١. وبما أننا نعرف أنه لم تستهلك بعد سوى كمية ضئيلة جداً من المحلول القياسى فإننا سنتابع المعايرة ، ولكن بعد إضافة ٦ ملل من المحلول القياسى تصبح قيمة pH المحلول المعاير مساوية ٤,٤ ويتلون هذا المحلول عندئذ بلون أصفر (نظرا لأن هذه القيمة ٤,٤ هى الحد الأدنى لمجال تحول الميثيل البرتقالى) . وهذا يعنى أنه فى حال استمرار المعايرة لن يتغير لون المحلول بعد ذلك ، مما يضطرنا إلى إنهاء المعايرة ، بالرغم من أنه قد استهلك فقط ٦ ملل من المحلول القياسى عوضاً عن الحجم اللازم وقدره ٢٠ ملل . هذا وتكون نتيجة تعيين CH_3COOH عندئذ أقل بثلاث أو أربع مرات من الكمية الحقيقية الموجودة فى المحلول المعاير.

مثال : ما هو الخطأ الذى يرتكبه المحلل الكيميائى عندما يعاير محلولاً من CH_3COOH تركيزه ٠,١ ع بمحلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه ٠,١ ع وذلك فى وجود الميثيل الأحمر؟

للإجابة على هذا السؤال يجب أن يمدد من النقطتين الواقعتين على محور الـ pH (انظر الشكل ٧١) الموافقتين للحدين الأعلى والأدنى لمجال تحول الميثيل الأحمر (٤,٢ و ٦,٢) خطان موازيان لمحور الحجوم حتى يتقاطعا مع المنحنى . ومن نقطتى التقاطع يقام عمودان على محور الحجوم ، حيث ستوافق النقطتان الحاصلتان حجم محلول NaOH المستهلك أثناء المعايرة . وهكذا نجد أنه يجب أن يستهلك ٤ ملل من محلول NaOH ذى التركيز ٠,١ ع ، وذلك عندما تستمر المعايرة حتى pH = 4.2 ، وهى قيمة الحد الأعلى لمجال تحول الميثيل الأحمر (لون وردى مصفر) ، فى حين أنه عندما تستمر المعايرة حتى pH = 6.2 ، وهى قيمة الحد الأدنى (لون أصفر) ، يكون قد أضيف ١٨,٥ ملل بدلاً من ٢٠ ملل أى أقل من الكمية اللازمة بـ ١,٥ ملل . وسيساوى الخطأ عندئذ :

$$20 - 100\%$$
$$1.5 - x\% \qquad x = \frac{1.5 \times 100}{20} = 7.5\%$$

وطبيعى أن مثل هذا الخطأ أمر غير مسموح به بتاتاً فى العمل التحليلى .

معايرة قاعدة ضعيفة بحمض قوى . يدل شكل المنحنى الموافق لهذه المعايرة (انظر الشكل ٧٦ ، المنحنى جـ) على أن قفزة الـ pH فى هذه الحالة تحدث فى مجال يتراوح بين pH = 4 وpH = 6 . وهذا يعنى أن الدليل الأكثر ملاءمة هنا هو الميثيل الأحمر الذى يقع مجال تحوله بين pH = 4.2 و pH = 6.2 .

المعايرة فى وجود «الشاهد» : تتعلق دقة المعايرة إلى حد كبير بدقة تحديد لون المحلول المدروس . ولهذا يستحسن أثناء المعايرة الاستعانة بما يسمى بالشاهد ، وهو محلول نموذجى يشبه لونه اللون الذى يجب عنده إنهاء المعايرة . يوضع «الشاهد» أثناء المعايرة بالقرب من الإناء المحتوى على المحلول المدروس وذلك لمقارنة لونيهما . ويجب أن يحضر «الشاهد» فى إناء يماثل من حيث الشكل والحجم الإناء الذى تجرى فيه المعايرة . ويجب أن يكون الإناءان مصنوعين من زجاج واحد . وينبغى أن يساوى حجم المحلول النموذجى حجم المحلول المدروس فى نهاية المعايرة . هذا ومن الضرورى أن تضاف إلى كل من «الشاهد» والمحلول المدروس كمية متساوية من الدليل ، أى نقطة واحدة لكل ٢٥ ملل من المحلول .

استخدام المرشحات الضوئية (light filters) فى المعايرة : غالبًا ما يتعذر تحديد لون الدليل بسبب الإضاءة السيئة . إذ يصعب خاصة تمييز الظلال الصفراء فى المحاليل تحت الإضاءة الكهربائية . ولهذا يفضل أن يجهز المخبر بمصابيح ضوء النهار (كمصابيح النيون وما شابهها) التى تعتبر أقل تحريفًا للألوان .

وتؤمن المرشحات الضوئية نتائج جيدة أثناء العمل مساء تحت الضوء الكهربائى العادى . والمرشح الضوئى عبارة عن صفيحة من الزجاج الملون ينظر أمامها أو من خلالها إلى المحلول الملون . وعند استخدام المرشح الضوئى تكتسب المحاليل ألواناً يسهل تمييزها عند الضوء الاصطناعى . فمثلاً يتغير لون الميثيل البرتقالى أثناء المعايرة بدون استخدام مرشح ضوئى حسب الترتيب التالى : وردى ـ برتقالى ـ أصفر .

ولكن عندما ينظر إلى تحوله من خلال مرشح ضوئى أزرق يصبح اللون الوردى بنفسجياً والبرتقالى رمادياً والأصفر أخضر.

ويمكن ، بدلاً من استعمال المرشح الضوئى ، أن تضاف إلى الدليل صبغة زرقاء هى أزرق النيلة . ولقد سمى هذا الدليل بالدليل «المسائى» وهو يستخدم بنجاح أثناء العمل مساء وليلاً .

الأدلة المختلطة : تستخدم الأدلة المختلطة لزيادة حدة تغير لون المحاليل . وهى تتألف من مخاليط عدة مواد يتغير لونها بتغير قيمة الـ pH . فمثلاً يستخدم المخلوط التالى : ثلاثة أجزاء من محلول البروموكريزول الأخضر ذى التركيز ٠,١٪ مع جزأين من محلول الميثيل الأحمر ذى التركيز ٠,١٪ أيضاً . فعند $pH = 5.1$ يتغير لون المحلول الذى يعاير فى وجود هذا المخلوط من الأحمر (فى وسط حمضى) إلى الأخضر. أما لون المخلوط المؤلف من جزء واحد من الكريزول الأحمر وثلاثة أجزاء من الثيمول الأزرق فيكون أحمر ناصعاً عند $pH = 8.2$ وبنفسجياً عند $pH = 8.4$.

خواص الأدلة الشائعة الاستعمال : تستخدم عادة الأدلة التالية عند إجراء التحاليل بطريقة التعادل :

الميثيل البرتقالى : وهو ملح صوديومى لـ p ـ ثنائى ميثيل أمينو أزوبنزول حمض السلفونيك

$$(H_3C)_2N-C_6H_4-N{=}N-C_6H_4-SO_3Na$$

يستعمل هذا الدليل فى المعايرات التى يشترك فيها حمض قوى ، وذلك لأن مجال تحوله هو $pH = 3.1 - 4.4$. ولا يتغير لون الميثيل البرتقالى تغيراً حاداً ، لذا يسهل استخدامه فى معايرة المحاليل ذات التركيز الأكبر من ٠,٥ ع . ويحضر هذا الدليل بإذابة ٢ جم من الصبغة الجافة فى لتر من الماء . وغالباً ما يستخدم وهو مخلوط مع أزرق النيلة (١ جم من الميثيل البرتقالى + ٢,٥ جم من أزرق النيلة فى

لتر من الماء) . هذا وتؤخذ للمعايرة نقطة أو نقطتان من هذا الدليل لكل ٢٠ ـ ٢٥ ملل من المحلول المدروس .

الميثيل الأحمر : وهو p ـ ثنائى أمينو آزوبنزول حمض الكربونيك

$$(H_3C)_2N-C_6H_4-N{=}N-C_6H_4-COOH$$

يقع مجال تحول الميثيل الأحمر بين $pH = 4.2$ و $pH = 6.2$. وهو يستخدم فى المعايرات التى تكون فيها نقطة التكافؤ قريبة من خط التعادل ، ويتغير لون الميثيل الأحمر تغيراً أكثر حدة منه عند الميثيل البرتقالى . ولا يجوز أن يؤخذ للمعايرة أكثر من نقطة واحدة من محلوله الكحولى ذى التركيز ٠,٢٪ لكل ٢٥ ملل من الحجم النهائى ، ففى حال وجود كميات كبيرة من الدليل تتعذر مراقبة تغير اللون .

الفينولفثالين : يقع مجال تحول هذا الدليل بين $pH = 8.2$ و$pH = 10$. وهو يستخدم فى المعايرات التى يشترك فيها حمض ضعيف . ويزول لون الفينولفثالين بسهولة تحت تأثير ثانى أكسيد الكربون ، لذا فهو لا يصلح للمعايرات التى ينطلق أثناءها CO_2 . ويزول من جديد اللون الوردى للمحاليل بعد مرور فترة قصيرة على انتهاءالمعايرة فى وجود هذا الدليل . وهذا ما يجب أخذه بعين الاعتبار أثناء المعايرة .

ويستعمل الفينولفثالين وهو محلول كحولى تركيزه ١٪ .

ب ـ الأعمال المخبرية

بند ١٤ ـ المحاليل القياسية للأحماض

إن المحاليل القياسية المستخدمة فى طريقة التعادل هى عادة محاليل الأحماض والقواعد القوية .

وغالباً ما يستعمل من الأحماض لهذا الغرض حمضا الهيدروكلوريك والكبريتيك . فالمحلول القياسى من HCl يسمح بإجراء عمليات أكثر تنوعاً نظراً لأن

معظم أملاح حمض الهيدروكلوريك جيد الذوبان . وتتلخص مزية H_2SO_4 فى عدم تطايريته ، الأمر الذى يلعب دوراً هاماً فى العمليات التى تتطلب غلياناً طويلاً .

تحضر أولاً محاليل قياسية من الحمضين المذكورين يبلغ تركيزها ٠,١ ع تقريباً ، ثم يعين عيارها بعد ذلك بواسطة المواد الأصلية .

تحضير محلول من H_2SO_4 تركيزه ٠,١ ع : يدخن حمض الهيدروكلوريك المركز مطلقاً HCl ؛ ولهذا يفضل استخدام حمض الكبريتيك عوضاً عنه فى المخابر التعليمية . وينقل هذا الحمض إلى مستودعات المخابر وهو معبأ فى قنانى وزنها ٤٠ ــ ٥٠ كجم ويكون على شكل سائل ثقيل زيتى القوام تبلغ كثافته ١,٨٤ جم/سم .

وعندما يوجد H_2SO_4 المركز فى قنانى ثقيلة كبيرة ، تنقل أولاً كمية منه إلى زجاجة سعتها ٢ ــ ٣ لتر وذلك بواسطة مثعب (سيفون ــ siphon) وإجاصة ضخ (انظر الجزء الأول «التحليل الكيفى» الشكل ٢١) . ولا يجوز فى أى حال من الأحوال سكب H_2SO_4 المركز مباشرة من القنانى الثقيلة .

وتقضى قواعد الأمن الصناعى بأن يحفظ H_2SO_4 المركز فى المخبر فى زجاجات سعتها ١٠٠ ــ ٢٥٠ ملل .

ولتحضير محلول من H_2SO_4 تركيزه ٠,١ ع يفضل أولاً تخفيف الحمض ٣ ــ ٤ مرات . فلتحقيق ذلك ، يوضع تحت نافذة سحب الغازات كأس من البورسلين سعته ١ لتر ومملوء حتى منتصفه بالماء المقطر . ويسكب بحذر فى هذا الكأس حجم من حمض الكبريتيك يعادل حوالى $\frac{1}{٤}$ حجم الكأس مع تحريك المحلول باستمرار بساق زجاجية . وبعد أن يبرد المحلول ينقل إلى اسطوانة طويلة حيث تقاس كثافته أولاً بمقياس كثافة (areometer) ذى سلم يتراوح بين ١,٠٠ و١,٨٤ ثم يعاد القياس بمقياس كثافة آخر أكثر دقة مع الأخذ بعين الاعتبار نتيجة القياس الأول .

ينبغى أثناء استعمال مقياس الكثافة التقيد بجميع القواعد المتبعة فى هذه الحالة ، ولا بد أن نتذكر أن القسم العلوى من المقياس مصنوع من زجاج رفيع الجدران (٠,١ ــ ٠,٣ ملم) فى حين أن القسم السفلى منه مملوء بخردق ثقيل . ولهذا

لا تمسك مقاييس الكثافة (بدون غطائها) من الأعلى إلا وهى فى وضع رأسى وتغطس فى المحلول وهى ممسوكة باليد.

وبعد قياس الكثافة يسكب المحلول كله عن طريق القمع فى زجاجة ويسجل على البطاقة الملصقة على جدار الزجاجة التركيز الذى تم ايجاده من الجداول مقدراً بالنسب المئوية.

يحضر المحلول القياسى من الحمض H_2SO_4 ذى التركيز المحسوب أعلاه. هذا ويبلغ الحجم اللازم منه لجميع التجارب التعليمية حوالى ١ ــ ١,٥ لتر.

ولحساب الكمية اللازمة من هذا المحلول لتحضير المحلول القياسى ، يعين أولاً عدد جرامات H_2SO_4 اللازمة لتحضير هذا المحلول ($E_{H_2SO_4} = 49$).

فلتحضير ١ لتر من محلول H_2SO_4 ذى التركيز ٠,١ ع يلزم :

$$(E_{H_2SO_4} \times 0.1 \times 1)\text{g } H_2SO_4$$

ويتطلب تحضير ٢ لتر من المحلول نفسه كمية من H_2SO_4 أكبر بمرتين من الكمية الأولى ، أى $(E_{H_2SO_4} \times 0.1 \times 2)\text{g } H_2SO_4$.

ويحسب عدد الجرامات من المحلول الأصلى لحمض الكبريتيك اللازمة لتحضير المحلول القياسى بتقسيم القيمة $(E_{H_2SO_4} \times 0.1 \times 2)\text{g}$ على تركيز المحلول الأصلى (مقدراً بالنسب المئوية) ثم ضرب الناتج فى ١٠٠ :

$$m = \frac{E_{H_2SO_4} \times 0.1 \times 2 \times 100}{C_{H_2SO_4}} \text{ g}$$

هذا وتحول الوحدات الوزنية إلى وحدات حجمية بالاستعانة بالعلاقة :

$$V = \frac{m}{\rho}$$

حيث ρ كثافة المحلول.

تحضير المحلول القياسى من الحمض : يسكب فى زجاجة نظيفة ومشطوفة بالماء المقطر حوالى ٠,٥ ل من الماء المقطر ثم يضاف إليها الحجم المحسوب والمقاس فى أسطوانة مدرجة من المحلول الأصلى للحمض. يكمل الحجم بالماء المقطر حتى الحجم اللازم (يعين مستواه سلفا) ويحرك المحلول ثم تلصق البطاقة على جدار الزجاجة.

بند ١٥ ـ تعيين عيار محلول الحمض

يمكن أن تستخدم لتعيين عيار محلول محضر من الحمض مواد أصلية متنوعة تتمتع عادة بتركيب ثابت وتجعل المحلول قلويا . وغالبا ما تستخدم لهذا الغرض رباعى بورات الصوديوم (البورق borax) وكربونات الصوديوم (الصودا) .

تعيين عيار الحمض بواسطة رباعى بورات الصوديوم

تعتبر $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ أفضل مادة أصلية لتعيين عيار الحمض . وهى ملح صوديومى لرباعى حمض البوريك (رباعى بورات الصوديوم) ، وتتبلور مع ١٠ جزيئات من الماء .

تتفاعل رباعى بورات الصوديوم مع الأحماض حسب المعادلتين التاليتين :

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl \longrightarrow H_2B_4O_7 + 2NaCl$$

$$H_2B_4O_7 + 5H_2O \rightleftharpoons 4H_3BO_3$$

أو

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O \rightleftharpoons 4H_3BO_3 + 2NaCl$$

ومن الممكن أيضا اعتبار تفاعل رباعى بورات الصوديوم مع الحمض بمثابة تفاعل تعادل نواتج حلمأة $Na_2B_4O_7$:

$$Na_2B_4O_7 + 2H_2O \rightleftharpoons 2NaOH + H_2B_4O_7$$

$$2NaOH + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + 2H_2O$$

فالأيونات OH^- المتكونة بنتيجة الحلمأة تعادل بالأيونات H^+ التابعة للحمض الذى يراد تعيين عياره .

تتمسك رباعى بورات الصوديوم جيدا بماء التبلور ، وهى تتفكك ببطء شديد لدى تعرضها للجو ، ولهذا تتمتع بتركيب كيميائى ثابت تماما . وعندما تكون هذه المادة من فئة «النقية كيميائيا» ويعود تاريخ تحضيرها إلى السنة الجارية ، فلا داعى عندئذ لاعادة تبلورها بشرط أن تكون الزجاجة الحاوية لها

مغلقة ولم تفتح سابقا . أما فى الحالات الأخرى فلابد من إعادة تبلور هذه المادة ، وهنا لا يجوز التسخين إلى درجة أعلى من الدرجة ٧٠° م وإلا تكونت إلى جانب الشكل $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ المتبلور مع عشرة جزيئات من الماء بلورات أخرى بها خمسة جزيئات من الماء وفقدت المادة عندئذ تركيبها الثابت .

الحسابات التمهيدية : تحسب وزنة رباعى بورات الصوديوم على أساس أنه يلزم لمعايرتها حوالى ٢٥ ملل من محلول الحمض المدروس ذى التركيز ٠,١ ع . وهذا يعنى أن كل عينة يجب أن تحتوى على عدد من جرامات رباعى بورات الصوديوم كالعدد الموجود فى ٢٥ ملل من المحلول ذى التركيز ٠,١ ع .

وكما يظهر من معادلة التفاعل ، فان مكافئ $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ يساوى نصف وزنها الجزيئى :

$$E_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O} = \frac{381.37}{2} = 190.69$$

ولهذا تساوى الوزنة :

$$\frac{191 \times 0.1 \times 25}{1000} \approx 0.5\ g$$

هذا ويحتاج تعيين العيار الى حوالى ٢ جم رباعى بورات الصوديوم وذلك لأننا سنقوم باجراء أربع معايرات .

أخذ الوزنة : يحضر لأخذ الوزنة أنبوب اختبار صغير نظيف وجاف ومزود بسدادة . يوازن هذا الانبوب على ميزان كيميائى تكنيكى ثم يوزن فيه على الميزان نفسه ٢ جم من البورق . وبعد ذلك تحضر أربعة دوارق معايرة نظيفة وجافة ومرقمة سعة كل منها ١٠٠ ملل . ويجب أن تكون أعناق الدوارق جافة أيضا . توضع الدوارق بالقرب من الميزان التحليلى وعلى يساره ثم يوزن أنبوب الاختبار مع رباعى بورات الصوديوم . ينقل بعد ذلك $\frac{١}{٤}$ الوزنة (التقدير بالعين المجردة) إلى الدورق الأول ويوزن الأنبوب من جديد . ثم ينقل إلى الدورق الثانى $\frac{١}{٣}$ الكمية المتبقية من البورق ويوزن الأنبوب مرة أخرى .. الخ . تسجل جميع نتائج الوزن فى دفتر المخبر مع الإشارة إلى رقم الدورق الذى توجد فيه كل وزنة . ولكى تكون الوزنات أكثر تقاربا من بعضها البعض يقاس ارتفاع كمية رباعى بورات

الصوديوم الموجودة فى أنبوب الاختبار بورقة تقسم بخطوط إلى أربعة أقسام. فبواسطة هذه الأقسام الموجودة على الورقة يسهل التأكد مما إذا كانت كمية البورق المنقولة إلى الدورق كافية أم لا.

وبعد أخذ العينة تسكب فى جميع الدوارق كمية اختيارية (ولكنها أقل من ٥٠ ملل) من الماء المقطر، وتهيأ السحاحة للمعايرة حيث تشطف أولا بمحلول الحمض القياسى ثم تملأ بهذا المحلول. وهنا لا يجوز أن ننسى ملء نهاية السحاحة الواقعة تحت الصنبور بالمحلول أيضا.

اختيار الدليل : لا بد من اختيار الدليل قبل الشروع فى المعايرة. ولهذا الغرض يجب حساب pH المحلول المعاير عند نقطة التكافؤ. وكما تدل معادلة التفاعل، فان رباعى بورات الصوديوم تتحول فى هذه النقطة الى H_3BO_3. وبما أن H_3BO_3 حمض ضعيف لذا تحسب الـ pH من العلاقة التالية :

$$pH = \frac{pK_a + pC_a}{2}$$

إن حمض البوريك ثلاثى القاعدية. ومع ذلك يمكن إهمال المرحلتين الثانية والثالثة من تفككه وأخذ قيمة K_a العائدة للمرحلة الأولى أى $K_a = 6 \times 10^{-10}$. وسنعتبر تركيز الحمض (C_a) مساويا ٠,١ ع. فبوضع هاتين القيمتين فى العلاقة السابقة آخذين بعين الاعتبار أن $pK_a = -\log 6 \times 10^{-10} = 10 - \log 6$، نحصل على :

$$pH = \frac{(10 - 0.78) + 1}{2} = 5.11$$

إذن يجب استخدام الميثيل الأحمر (يتراوح مجال تحوله بين $pH = 4.2$ و $pH = 6.2$) كدليل فى هذه المعايرة.

طريقة العمل : يفضل أن تبدأ المعايرة فى الدورق الحاوى على الوزنة الصغرى. فاذا لم تذب الوزنة بأكملها بعد، وجب تسخين المحلول حتى تذوب الوزنة كليا ومن ثم تضاف نقطتان من الدليل.

يستعان بـ «الشاهد» لتعيين نقطة التكافؤ بدقة أكبر. وهو يحضر فى دورق يشبه دوارق المعايرة حيث يذاب فى ٧٥ ملل من الماء ٠,٣ جم من H_3BO_3 النقى كيميائيا و ٠,١ جم من NaCl .

تستمر المعايرة حتى ظهور مسحة من اللون البرتقالى فى اللون الأصفر للمحلول المعاير .

تجرى المعايرة الأولى ببطء شديد نظرا لأن الكمية اللازمة من الحمض غير معلومة . أما الوزنات الثلاث الأخرى ، فيمكن معايرتها بسرعة أكبر ، وذلك لأن كمية الحمض اللازمة لمعايرة هذه الوزنات أكبر من الكمية الضرورية لمعايرة الوزنة الأولى الصغرى .

ومن الممكن تعيين عيار الحمض بطريقة الماصة أيضا بشرط أن تؤخذ بعين الاعتبار الملاحظة المذكورة فى بداية هذا البند حول الذوبانية الضعيفة لرباعى بورات الصوديوم .

حساب نتائج المعايرة : يجرى الحساب من أجل كل وزنة على حدة ، ثم توجد القيمة المتوسطة للعيار الذى تحسب بموجبه كل من العيارية والتصحيح .

وقبل الشروع فى عملية الحساب ، ينبغى إيجاد خارج قسمة قيمة كل وزنة من الوزنات على حجم الحمض المستهلك فى المعايرة . فالأرقام الناتجة بعد القسمة يجب ألا تختلف بعضها عن البعض بأكثر من ٣ ــ ٤ وحدات فى الرقم المعنوى الرابع . وإذا اختلف رقم واحد فقط اختلافا كبيرا عن الأرقام الأخرى وجب حذفه وإهماله . وفى حال اختلاف رقمين يجب أخذ وزنتين أخريين ومعايرتهما ثم تستخدم النتائج المتطابقة فى عملية الحساب .

مثال : لدى تعيين $T_{H_2SO_4}$ بواسطة $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ تم الحصول على المعطيات المدرجة فى الجدول التالى :

رقم الوزنة	كتلة الوزنة m ، مقدرة بالجرام	حجم الحمض المستهلك V ، مقدرا بالملل	$\frac{m}{V}$	$\frac{m}{V}$ (القيمة المتوسطة للوزنات ١ ، ٢ ، ٤)
١	٠,٤٩٠٦	٢٧,٦٩	٠,٠١٧٧٢	٠,٠١٧٧٤
٢	٠,٢٥٥٦	١٤,٤٠	٠,٠١٧٧٤	
٣	٠,٢٨٩٤	١٦,٤٠	٠,٠١٧٦٥	
٤	٠,٢٩٣٢	١٦,٥٢	٠,٠١٧٧٥	

نجد النسبة m/V وذلك من أجل انتقاء القياسات الصحيحة . فبما أن هذه النسبة الخاصة بالوزنة رقم ٣ تختلف كثيرا عن النسب الأخرى لذا نحسب العيار استنادا إلى معطيات معايرة الوزنات رقم ١ و ٢ و ٤ فقط .

ولتبسيط الحساب فيما بعد ، نجد أولا قيمة F (أو نأخذها من الجدول الموجود فى الدليل) :

$$F_{H_2SO_4/Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O} = \frac{E_{H_2SO_4}}{E_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O}} = \frac{49.04}{190.69} = 0.2572$$

$$T_{H_2SO_4} = \frac{m}{V} \times 0.2572 = 0.01774 \times 0.2572 = 0.004562 \ \ g/ml$$

وبعد إيجاد قيمة العيار نحسب عيارية محلول H_2SO_4 والتصحيح الخاص به :

$$N_{H_2SO_4} = \frac{T_{H_2SO_4} \times 1000}{E_{H_2SO_4}} = \frac{0.004562 \times 1000}{49.04} = \frac{4.562}{49.04} = 0.09303$$

$$K_{H_2SO_4} = \frac{0.09303}{0.1} = 0.9303 \longrightarrow 0.1 \ n$$

هذا وتجرى جميع الحسابات ، كما فى السابق ، بواسطة اللوغاريتمات . وترتب العمليات الحسابية بحيث ينقل أقل ما يمكن من الأرقام من عملية إلى أخرى .

تعيين عيار الحمض بواسطة كربونات الصوديوم

يستحسن أن تستخدم فى تعيين عيار الحمض كربونات الصوديومNa_2CO_3 اللامائية والنقية كيميائيا .

تتفاعل كربونات الصوديوم مع الحمض حسب المعادلة العامة التالية :

$$Na_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + H_2CO_3$$

واستنادا إلى هذه المعادلة يسهل تعيين مكافئ Na_2CO_3 واختيار الدليل اللازم للمعايرة .

تعيين عيار الحمض بواسطة أكسالات الصوديوم

تستخدم $Na_2C_2O_4$ النقية كيميائيا كمادة أصلية فى تعيين عيار الحمض. تحمص وزنة دقيقة من الأكسالات فى بوتقة من البلاتين فتتحول عندئذ الأكسالات إلى كربونات :

$$Na_2C_2O_4 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO$$

تذاب الكربونات فى الماء ، ثم تنقل كليا إلى دورق معايرة حيث تعاير بمحلول الحمض المدروس .

إن هذه الطريقة فى تعيين عيار الحمض تثير الاهتمام نظرا لأنها تسمح « بربط » عيار الحمض بعيار محاليل برمنجنات البوتاسيوم ، أى تعيين هذين العيارين بمادة واحدة ، حيث تعتبر $Na_2C_2O_4$ مادة أصلية رائعة فى تعيين عيار محاليل برمنجنات البوتاسيوم .

تعيين عيار الحمض بواسطة محلول قلوى

يمكن تعيين عيار الحمض بواسطة محلول من KOH أو NaOH ذى تركيز معلوم سلفا ، ولدى تطبيق هذه الطريقة يجب الأخذ بعين الاعتبار أن عيار المحلول القلوى يتعين ، بدوره ، بواسطة مادة أخرى . لذا فقد تتجمع الأخطاء المرتكبة فى هذين التعيينين وتسبب خطأ كبيرا عند استخدام محلول الحمض المعين بهذه الطريقة . ولهذا لا ينصح بتعيين عيار المحاليل القياسية بواسطة محاليل أخرى معينة أيضا . ويجب عند الضرورة القصوى أن يتم تعيين عيارى هذين المحلولين فى أوان حجمية واحدة وأن يستخدم عندئذ ، بقدر الإمكان ، دليل واحد أيضا .

بند ١٦ ـ تقدير كمية المادة القلوية فى المحلول

طريقة العمل : تهيأ السحاحة للمعايرة وتحضر ثلاثة دوارق حجمية ينقل إلى كل منها بالماصة حجم معين من محلول القلوى المدروس ، ثم تضاف نقطتان من الميثيل الأحمر ، ويعاير المحلول الناتج بالحمض حتى ظهور لون كاللون المتكون عند

تعيين عيار الحمض . ولا يجوز أن يترك محلول القلوى المدروس فى دورق المعايرة مكشوفا لفترة طويلة نظرا لأنه يمتص بسرعة CO_2 من الهواء .

حساب نتيجة التقدير : لإجراء الحساب يمكن الاعتماد إما على عيار الحمض أو على عياريته والتصحيح المتعلق بها (K) . فهذه الطريقة تدل على مدى الصحة فى تعيين عيار الحمض . وهنا لا يجوز أن يتعدى خطأ التقدير النسبة ٠,٥٪ . ولهذا ، عندما ينجم عن المراجعة التدقيقية الأولى خطأ كبير فإنه يجب تكرارها حتى ينخفض الخطأ إلى ٠,٥٪ أو يصبح ثابتا . وإذا ظهر بعد مراجعتين أن الخطأ النسبى واحد ، دل ذلك على أن تعيين عيار الحمض غير صحيح . ففى هذه الحالة يجب إعادة تعيين عيار الحمض وإجراء تقدير آخر للمادة القلوية بناء على قيمة العيار الجديدة .

مثال : خفف محلول من NaOH ذو تركيز مجهول فى دورق حجمى حتى الحجم ٢٥٠ ملل . ولزم وسطيا لمعايرة ٢٥ ملل من هذا المحلول ٢٣,٨٥ ملل من محلول H_2SO_4 القياسى . احسب عدد جرامات NaOH الموجودة فى المحلول المدروس ، علما بأن :

$$K_{H_2SO_4} = 0.9301 - 0.1\ n \text{ و } N_{H_2SO_4} = 0.09301 \text{ و } T_{H_2SO_4} = 0.004561 \text{ g/ml}$$

<u>الحساب بواسطة عيار حمض الكبريتيك</u> : استهلك من H_2SO_4 فى معايرة واحدة ما يلى :

$$23.85 \times 0.004561 = a \text{ g}$$

نجد من التناسب التالى الكمية الوزنية من NaOH التى تفاعلت مع a جرام من H_2SO_4 (أى الكمية الوزنية من NaOH الموجودة فى ٢٥ ملل من المحلول) :

$$\begin{array}{ccc} E_{H_2SO_4} & & E_{NaOH} \\ 49.04 & - & 40.00 \\ a & - & x \end{array} \qquad x = \frac{a \times 40.00}{49.04} = b \text{ g}$$

أو نحسب هذه الكمية من العلاقة التالية :

$$x = aF_{NaOH/H_2SO_4} = a \times 0.8156 = b \text{ g}$$

إذن تساوى كمية NaOH الموجودة فى ٢٥٠ ملل (أى فى المحلول المدروس كله ـ V) :

$$m = \frac{b \times 250}{25} \text{ g}$$

ويجمع هذه العمليات فى علاقة حسابية واحدة نحصل على :

$$m = \frac{V_{H_2SO_4} \times T_{H_2SO_4} \times F \times V}{V_{NaOH}} = \frac{23.85 \times 0.004561 \times 0.8156 \times 250}{25} = 0.8874 \text{ g}$$

الحساب استنادا إلى عيارية محلول حمض الكبريتيك : تساوى عيارية محلول NaOH :

$$N_{NaOH} = \frac{23.85 \times 0.09301}{25}$$

ويساوى عدد جرامات NaOH الموجودة فى لتر واحد من المحلول المدروس $N_{NaOH} \times E_{NaOH}$ جراما بينما يوجد من NaOH فى ٢٥٠ ملل من هذا المحلول :

$$N_{NaOH} \times E_{NaOH} \quad - \quad 1000 \text{ ml}$$

$$m \quad - \quad 250 \text{ ml}$$

$$m = \frac{23.85 \times 0.09301 \times 40.00 \times 250}{25 \times 1000} = 0.8874 \text{ g}$$

بند ١٧ ـ تقدير NaOH فى الصودا الكاوية

يطلق اسم الصودا الكاوية (caustic soda) على هيدروكسيد الصوديوم التجارى . وهو مادة استرطابية (hygroscopic) صلبة لونها أبيض أو أسمر مخضر .

تحضير العينة : يتطلب إجراء التحليل الحصول أولا على عينة من الصودا الكاوية . ويجب الحذر الشديد أثناء قطع عينة من الصودا الكاوية نظرا لأن فتاتها يتناثر لمسافات بعيدة . ومن المعلوم أن وقوع الصودا الكاوية فى العين يؤدى إلى فقدان البصر فى جميع الحالات تقريبا . ولهذا ينبغى أثناء تقطيع الصودا الكاوية وضع نظارة واقية على العينين والتقيد بقواعد الأمن الصناعى (انظر الجزء الأول « التحليل الكيفى » الباب الثانى ، بند ١٩) .

حساب الوزنة : يجب حساب مقدار الوزنة قبل البدء بالتحليل . وينصح ، كى تكون دقة النتائج عالية ، بتحضير حجوم كبيرة من المحلول المدروس (٠,٥ ـ ١ لتر). ويجب دوما أن يكون تركيز المحلول قريبا من تركيز المحلول القياسى (وهو ٠,١ ع فى حالتنا هذه) . إذن ، فلتحضير ٠,٥ ل من المحلول يجب أخذ وزنة قدرها ٤٠ × ٠,٥ × ٠,١ = ٢ جرام .

طريقة العمل : تعين الوزنة بسرعة على ميزان كيميائى تكنيكى وهى فى قارورة معلومة الوزن . ثم توزن القارورة مع الوزنة على ميزان تحليلى . تنقل الوزنة من خلال قمع زجاجى إلى دورق حجمى وتذاب هناك بكمية قليلة من الماء المضاف من زجاجة الغسل ، ثم توزن القارورة الفارغة من جديد . وبعد ذلك يضاف الماء إلى الدورق حتى علامة التدريج . ينقل حجم معين من المحلول بالماصة إلى دورق المعايرة حيث يعاير هناك فى وجود الميثيل الأحمر أو أى دليل آخر تم اختياره استنادا إلى قفزة الـ pH على منحنى المعايرة .

حساب نتيجة التقدير : لنفرض أن وزنة قدرها ٤,٠٦٢٦ جرام من الصودا الكاوية التجارية قد أذيبت فى الماء ثم خفف المحلول فى الدورق بحيث أصبح حجمه مساويا ١٠٠٠ ملل . ويلزم لمعايرة ٢٥ ملل من هذا المحلول ٢٦,٧٥ ملل من محلول H_2SO_4 الذى يساوى معامل تصحيحه K = ٠,٩٣٠١ لـ ٠,١ ع .

احسب نسبة NaOH فى العينة .

تساوى كمية NaOH الموجودة فى لتر واحد من المحلول ، أى فى الوزنة كلها (m) ، ما يلى :

$$K_{NaOH} = \frac{26.75 \times 0.9301}{25} \rightarrow 0.1\ n \quad ; E_{NaOH} = 40.00$$

$$K_{NaOH} \times 0.1 \times E_{NaOH} = b \text{ g NaOH}$$

$$\% \text{ NaOH} = \frac{b \times 100}{m} = \frac{26.75 \times 0.9301 \times 0.1 \times 40.00 \times 100}{25 \times 4.0626} = 97.97$$

بند ١٨ ـ تحضير محلول من القلوى وتعيين عياره

يستخدم عادة محلول من NaOH أو KOH تركيزه ٠,١ ع كمحلول قياسى من المادة القلوية فى طريقة التعادل .

ويجب التنويه بأنه لا يجوز بأية حالة من الأحوال أن تشفط بالفم فى الماصة محاليل القلويات والأحماض التى يزيد تركيزها عن ٠,١ ع وذلك تفاديا لحدوث حروق خطيرة .

تحضير المحلول القياسى : تستخدم فى تحضير المحلول القياسى القلوى مادة قلوية صلبة نقية كيميائيا أو قد يستخدم محلول منها ذو تركيز معلوم ، حيث يجرى حساب الوزنة اللازمة بنفس الطريقة المبينة أعلاه .

فلتحضير هذا المحلول تؤخذ قطع مكسرة حديثا من NaOH أو KOH الصلب . وتوزن الوزنة على ميزان كيميائى تكنيكى بشرط أن تزيد قيمتها عن القيمة المحسوبة بنسبة ٥٠٪ تقريبا . توضع الوزنة فى كأس زجاجى حيث تشطف مرتين بسرعة بالماء المقطر الذى يسكب من الكأس حالا . تذاب القطع المغسولة فى الكأس بأقل حجم ممكن من الماء ثم ينقل هذا المحلول عن طريق قمع زجاجى إلى زجاجة مخصصة لحفظه . ويخفف المحلول فى الزجاجة بماء مقطر مغلى ومبرد حتى الحجم اللازم . أما المادة القلوية المحرشفة ، فلا تغسل بالماء ، وتؤخذ منها وزنة تعادل قيمتها القيمة المحسوبة تماما .

ومن الممكن أيضا تحضير المحاليل القياسية من المحاليل المركزة على أن تقاس كثافة هذه الأخيرة بمقياس الكثافة .

حماية المحاليل القلوية من CO_2 : يجب الانتباه أثناء إذابة المواد القلوية إلى أن محاليلها المخففة تمتص بسرعة كبيرة CO_2 من الهواء ، فيتغير تركيزها من جراء ذلك . أما محاليل القلويات المركزة ، فتتفاعل مع CO_2 ببطء . ولهذا تحضر أولا محاليل مركزة من القلويات ثم تخفف عادة قبل الاستعمال بماء مقطر مغلى أو محضر حديثا . وتحفظ محاليل القلويات فى أوان محكمة السد ، إلا أنه لا يجوز استعمال سدادات مسنفرة لهذا الغرض .

توصل الزجاجة الحاوية على محلول المادة القلوية مع السحاحة بواسطة أنبوب زجاجى (شكل ٧٧). ويمر الهواء، الذى يحل فى الزجاجة محل المحلول المسكوب، خلال أنبوب مملوء بالجير الصودى الذى يمتص CO_2.

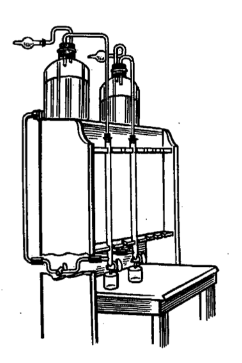
المواد الأصلية اللازمة لتعيين العيار: يستعمل كل من حمض الأكساليك وحمض السكسينيك (succinic acid) كمادة أصلية فى تعيين عيار المحاليل القياسية للقلويات:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \qquad \cdot\ 2H_2O \\ COOH \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} CH_2 - COOH \\ | \\ CH_2 - COOH \end{array}$$

يتبلور حمض الأكساليك مع جزيئين من الماء فى حين لا تحتوى بلورات حمض السكسينيك على الماء. وتفقد بلورات حمض الأكساليك المائية بسهولة نسبية ماء التبلور، لذا يفضل أحيانا استعمال حمض السكسينيك بدلا منه. ولا يجوز تجفيف حمض الأكساليك فى خزانة التجفيف بعد إعادة تبلوره.

إن هذين الحمضين ثنائيا القاعدية ولكن قوتيهما مختلفتان: فثابت تفكك حمض الأكساليك يبلغ ٤ × ١٠⁻² بينما يساوى ثابت تفكك حمض السكسينيك ٦,٨ × ١٠⁻٥. إذن، فالحمض الأول قوى إلى حد كاف فى حين أن الحمض الثانى ضعيف ويشبه حمض الخليك من حيث القوة. وهذا ما ينبغى أخذه بعين الاعتبار أثناء اختيار الدليل.

تعيين العيار: يتعين عيار محلول المادة القلوية كما هو الحال أثناء تعيين عيار الحمض، علما بأنه تستخدم لهذا الغرض طريقة الماصة أو طريقة الوزنات المنفصلة على حد سواء.

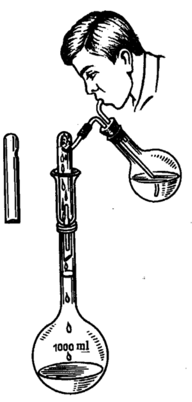


شكل ٧٧. وضع الزجاجات الحاوية على المحاليل القياسية على طاولة المعايرة

ومن الممكن أيضا تعيين عيار محلول قلوى بواسطة محلول معين من الحمض . ففى هذه الحالة ينقل المحلول القلوى بالماصة إلى دورق حجمى حيث يعاير بمحلول حمض ذى عيار معلوم ، أى يتم العمل هنا على غرار الطريقة المتبعة فى البند السابق .

تعيين العيار بواسطة الفيكسانال : من المناسب جدا استخدام ما يسمى « بالفيكسانال » فى تعيين العيار وفى أية قياسات تحليلية حجمية أيضا .

والفيكسانال أمبولة (ampoule) زجاجية ملحومة أسطوانية الشكل وتحتوى تماما على ٠,١ أو ٠,٠٥ أو ٠,٠١ مكافئ جرامى من مادة قياسية ما . فإذا نقلنا محتويات هذه الأمبولة إلى دورق حجمى سعته ١ لتر وأضفنا إليها ماء مقطرا حتى علامة التدريج حصلنا على ١ لتر من محلول المادة القياسية المعنية ، وتكون عيارية هذا المحلول مطابقة تماما للعيارية المسجلة على الأمبولة .



شكل ٧٨ . تحضير المحلول من الفيكسانال

وفى الوقت الحاضر تحضر فى مصانع المواد الكيميائية فى هذه الأمبولات جميع المواد القياسية سواء على شكل محاليل أو فى حالة جافة . ويفضل استعمال الفيكسانالات بنوع خاص فى المخابر المتنقلة التى تعمل فى الحقل كالمخابر العائدة للفرق الجيولوجية وفرق التنقيب عن الخامات والبترول وما شابهها .

يعين عيار محلول قياسى من NaOH بواسطة فيكسانال محلول HCl على النحو التالى :

١ ـ يغسل دورق حجمى سعته ١ لتر ويوضع فى عنقه قمع نظيف توجد فيه إبرة زجاجية ثم تدخل حلقة من المطاط فى الجزء الضيق من أنبوب القمع (شكل ٧٨) .

٢ ـ تغسل الأمبولة جيدا وتنزع البطاقة الملصقة عليها (وإذا كانت الكتابة على الأمبولة مباشرة بالحبر الملون فانها تزال بالكحول) ثم تشطف بالماء المقطر وتوضع فى القمع بحيث يمس قعرها الرفيع والمسحوب نحو الداخل حد الإبرة الزجاجية .

٣ ـ يثقب قعر الأمبولة بضربة خفيفة وسريعة على حد الإبرة ثم تترك محتوياتها تسيل إلى الدورق .

٤ ـ تثقب بابرة زجاجية أخرى الفجوة الجانبية (أو الفجوة العليا أحيانا) من الأمبولة وذلك فى المكان المخصص لذلك .

٥ ـ يغسل حد الإبرة بالماء الذى يجمع فى الدورق ، ثم يدخل فى الفجوة المثقوبة طرف أنبوب زجاجة الغسل وتغسل جيدا جدران الأمبولة من الداخل .

٦ ـ تسحب الأمبولة وتغسل جدرانها الخارجية فوق القمع ثم يرفع القمع ويشطف قسمه السفلى من الخارج ، ويجمع ماء الغسل كله فى الدورق نفسه .

٧ ـ يضاف الماء إلى الدورق حتى علامة التدريج ثم يخلط المحلول الناتج خلطا جيدا .

تتساقط فى الدورق نثرات صغيرة من الزجاج المتحطم أثناء ثقب قعر الأمبولة وفجوتها الجانبية . وهذا لن يؤثر عمليا على نتيجة التحليل نظرا لأن حجم الزجاج مهمل بالمقارنة مع حجم الدورق .

أما تعيين عيار المحلول القياسى من NaOH بواسطة المحلول الناتج ، فيتم بطريقة مماثلة للطريقة المتبعة فى الحالة السابقة : إذ ينقل محلول NaOH بالماصة إلى دورق المعايرة وتملأ السحاحة بمحلول HCl ثم تجرى المعايرة فى وجود الدليل السابق نفسه .

إن حساب تركيز NaOH بسيط جدا فى هذه الحالة . وهو يتلخص فى تقسيم الحجم المستهلك من حمض الهيدروكلوريك على حجم المادة القلوية التى تجرى معايرتها ، فنحصل عندئذ على التصحيح الخاص بالمحلول ذى التركيز ٠,١ ع (إذا كان تركيز الفيكسانال ٠,١ ع) :

$$K_{NaOH} = \frac{V_{HCl}}{V_{NaOH}} \longrightarrow 0.1\ n$$

مثال : لزم لمعايرة ٢٥ ملل من محلول NaOH ٢٤,٥٢ ملل من محلول HCl ذى التركيز ٠,١ ع (الفيكسانال) . احسب عيارية محلول NaOH و K_{NaOH}.

بما أن $N_{HCl} = 0.1$ لذا فان :

$$N_{NaOH} = \frac{24.52 \times 0.1}{25} = 0.09811$$

$$K_{NaOH} = \frac{24.52}{25} = 0.9811 \longrightarrow 0.1\ n$$

تقدير كمية الحمض فى المحلول (التأكد من عيار المادة القلوية) : يتم هذا التقدير كما هو الحال تماما أثناء اختبار عيار الحمض . فلكى يحافظ على الترتيب الذى يتم بموجبه تغير لون الدليل ، يجب أن يبقى نظام المعايرة دون تغيير أيضا أى «من المادة القلوية إلى الحمض» وهذا يعنى أن المحلول القياسى للمادة القلوية المأخوذ بالماصة يجب أن يوجد فى دورق المعايرة ، بينما تملأ السحاحة بمحلول الحمض المدروس .

بند ١٩ ـ تقدير H_2SO_4 فى حمض الكبريتيك التجارى

حمض الكبريتيك التجارى سائل زيتى القوام لونه أسود أو أسود بنى وهو يحتوى إما على ٧٥٪ أو ٩٢٪ H_2SO_4 تقريبا .

ولتعيين كمية H_2SO_4 فى حمض الكبريتيك التجارى ، تخفف وزنة الحمض بالماء فى دورق حجمى ثم يعاير بالمحلول الناتج حجم معين من المحلول القياسى القلوى . ولدى القيام بالتحليل يحسب أولا مقدار الوزنة اللازمة لكى يحضر من العينة الناتجة حجم معين من محلول حمض الكبريتيك ذى التركيز ٠,١ ع تقريبا . ولهذا الغرض تقاس كثافة الحمض المدروس بمقياس الكثافة ، ثم تحسب من الجداول الكمية التقريبية من H_2SO_4 الموجودة فيه والموافقة للكثافة المذكورة .

ويجرى الحساب كما هو عليه أثناء تحضير محاليل مخففة من محاليل مركزة (راجع ص ٢٦٦) . هذا ومن الضرورى أن تكون الوزنة محسوبة لتحضير محلول حجمه ٠,٥ ل .

إن أخذ الوزنة بالطريقة العادية (الفرق بين وزنتين) غير ملائم فى هذه الحالة ، ذلك أن سكب الحمض من القارورة دون تبليل جدرانها الخارجية أمر صعب هنا . ولهذا يتم العمل حسب الترتيب التالى :

١ ـ توزن قارورة وزن صغيرة ومجففة سلفا على ميزان تحليلى .

٢ ـ توضع القارورة الموزونة على الكفة اليسرى لميزان كيميائى تكنيكى وتوازن بأثقال توضع على الكفة الأخرى . ثم تضاف إلى الأثقال سنجات توافق كتلة الوزنة .

٣ ـ يسكب حمض الكبريتيك فى القارورة بواسطة قطارة مزودة باجاصة مطاطية ويتابع السكب حتى يتوازن الميزان . وينبغى أن تتم هذه العملية بحذر وإتقان ، كى لا تسقط ولو قطرة واحدة من الحمض على الميزان أو الجدار الخارجى للقارورة . هذا ومن المريح جدا أن يستعان لأخذ العينة بسحاحة وزنية .

٤ ـ توزن القارورة مع الوزنة على ميزان تحليلى .

٥ ـ تنقل بحذر محتويات القارورة عن طريق قمع زجاجى إلى دورق حجمى يحتوى على الماء ، ثم تشطف القارورة عدة مرات بالماء المقطر ، كما تشطف حافة القارورة من الخارج أيضا . وأخيرا يملأ الدورق بالماء حتى علامة التدريج .

٦ ـ تملأ السحاحة بالمحلول الناتج المخلوط جيدا ثم يعاير به حجم معلوم من محلول $NaOH$ القياسى .

هذا وتحسب نتيجة التحليل فى المصانع عادة على أساس SO_3 وليس على أساس H_2SO_4 .

وبطريقة مماثلة يتم تقدير الأحماض الأخرى سواء كانت قوية أو ضعيفة ، لا عضوية أو عضوية . ولكن يجب التنويه بأن نقطة التكافؤ أثناء معايرة الأحماض

الضعيفة بقواعد قوية تقع تحت خط التعادل ، وأن مجال القفزة على منحنى المعايرة قصير نسبيا فى هذه الحالة . ولهذا فان اختيار الدليل الملائم لهذه المعايرة اختيارا موفقا قضية هامة هنا (انظر ص ٢٦١) .

وأخيرا عندما يكون الحمض المدروس مادة بلورية صلبة (كحمض الأكساليك والطرطريك) ، تحسب الوزنة اللازمة وتؤخذ على زجاجة ساعة بطريقة الفرق بين وزنتين ثم تذاب فى دورق حجمى وتعاير حجوم معينة منها .

بند ٢٠ ـ تقدير البيكربونات

يطلق اسم البيكربونات على الأملاح الحمضية لحمض الكربونيك ، مثال ذلك $NaHCO_3$ و $KHCO_3$ وغيرهما . تتفاعل $NaHCO_3$ مع الحمض حسب المعادلة التالية :

$$NaHCO_3 + HCl \longrightarrow NaCl + H_2CO_3$$

وبمقتضى ذلك ، يحتوى الدورق فى بداية المعايرة على محلول البيكربونات بينما يتكون فى نقطة التكافؤ محلول من H_2CO_3 . إذن ، فتغير pH المحلول سيتعين بنسبة هاتين المادتين فيه . وتحسب قيمة pH المحلول الأصلى للبيكربونات من العلاقة الخاصة بإيجاد pH محاليل الأملاح الحمضية للأحماض الضعيفة الثنائية القاعدية :

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2}$$

حيث $K_1 = 4.3 \times 10^{-7}$ وهو ثابت المرحلة الأولى من تفكك H_2CO_3 ، $K_2 = 5.6 \times 10^{-11}$ وهو ثابت المرحلة الثانية من تفكك H_2CO_3. فبالاستعانة بهذه العلاقة نعين النقطة الأصلية لمعايرة محلول من $NaHCO_3$ تركيزه ٠,١ ع بحمض الهيدروكلوريك ذى التركيز ٠,١ ع أيضاً :

$$pH = \frac{6.37 + 10.25}{2} = 8.31$$

ونعين النقطة النهائية للمعايرة انطلاقاً من أن البيكربونات تتحول بأكملها فى

نقطة التكافؤ إلى الحمض الضعيف H_2CO_3 الذى يساوى تركيزه الحجمى الجزيئى : $0.1 : 2 = 0.05\ M$

$$pH = \frac{pK_1 + pC_a}{2} = \frac{6.37 + 1.30}{2} = 3.84$$

وتدل هذه القيمة المحسوبة لـ pH المحلول فى لحظة انتهاء المعايرة على أنه ينبغى إجراء المعايرة فى وجود دليل الميثيل البرتقالى (مجال تحوله : ٣,١ – ٤,٤) .

ولمتابعة العمل فيما بعد يستحسن أن نعلم لون الفينولفثالين فى محلول البيكربونات . فإذا اعتبرنا أن pH محلول البيكربونات يساوى ٨,٣١ وأن مجال تحول الفينولفثالين يتراوح بين ٨ و ١٠ رأينا أن pH محلول $NaHCO_3$ يقع تحت الحد العلوى لتحول الفينولفثالين . إذن ، يجب أن يتلون محلول البيكربونات مع الفينولفثالين بلون وردى باهت يزول بسرعة لدى إضافة الدفعات الأولى من محلول HCl .

حساب نتيجة التعدير تدل معادلة التفاعل المذكورة فى بداية هذا البند على أن كل جزىء من $NaHCO_3$ يتفاعل مع جزىء واحد من HCl . وهذا يعنى أن $E_{NaHCO_3} = M = 84.01$.

مثال : أذيبت وزنة قدرها ١,٩٨٥٠ جرام من بيكربونات الصوديوم التجارية فى الماء ، وخفف المحلول فى دورق حجمى حتى الحجم ٢٠٠ ملل . ولقد لزم لمعايرة ٢٠ ملل من هذا المحلول ٢١,٤٨ ملل من محلول HCl الذى يساوى معامل تصحيحه $K = 1.0810$ بالنسبة إلى ٠,١ ع . ما هى نسبة $NaHCO_3$ فى عينة المخلوط ؟

بعد تعيين كل من عيارية المحلول الناتج

$$N_{NaHCO_3} = \frac{21.48 \times 1.0810 \times 0.1}{20}$$

وكمية البيكربونات فى لتر واحد من المحلول (مقدرة بالجرامات) :

$$m = N \cdot E = \frac{21.48 \times 1.0810 \times 0.1 \times 84.01}{20}$$

نحسب كمية $NaHCO_3$ فى العينة (بالجرامات) :

$$m_1 = \frac{21.48 \times 1.0810 \times 0.1 \times 84.01 \times 200}{20 \times 1000}$$

وهى تساوى بالنسب المئوية :

$$m_3 = \frac{21.48 \times 1.0810 \times 0.1 \times 84.01 \times 200 \times 100}{20 \times 1000 \times 1.9850}$$

بند ٢١ ـ تقدير الكربونات

يمكن اعتبار التأثير المتبادل بين Na_2CO_3 والحمض تفاعلاً يجرى على مرحلتين :

$$Na_2CO_3 + HCl \longrightarrow NaHCO_3 + NaCl \qquad (1)$$

$$NaHCO_3 + HCl \longrightarrow H_2CO_3 + NaCl \qquad (2)$$

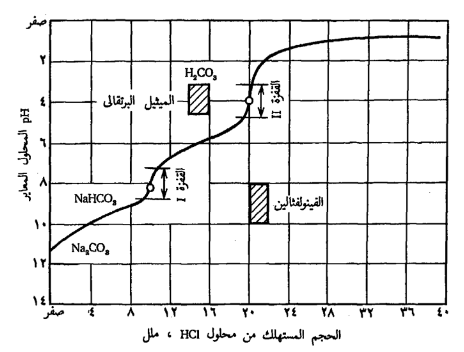
$$Na_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow H_2CO_3 + 2NaCl$$

ففى المرحلة الأولى تتحول الكربونات (محلول من Na_2CO_3 تركيزه ٠,١ ع وتساوى قيمة الـ pH فيه ١١,٦) إلى بيكربونات حيث يصبح pH المحلول من جراء ذلك مساوياً ٨,٣١ (انظر أعلاه) . وعندئذ لا يستهلك سوى نصف الحجم الكلى من الحمض اللازم لتعادل Na_2CO_3 . ولهذا فإنه عند تحليل الكربونات يمكن إجراء المعايرة حتى لحظة تحول الكربونات إلى $NaHCO_3$. ومن ثم يؤخذ لحساب النتيجة ضعف الحجم المستهلك من محلول الحمض القياسى .

نقطة التكافؤ الأولى : يؤخذ الفينولفثالين كدليل من أجل تعيين نقطة التكافؤ الأولى وذلك لأن pH محلول البيكربونات يساوى ٨,٣١ . ويتلون الفينولفثالين لحظة تحول Na_2CO_3 إلى $NaHCO_3$ بلون وردى باهت ، بينما يكون لونه قرمزياً فى بداية المعايرة حيث يساوى pH المحلول ١١,٦ .

إذن ، فلتعيين تركيز Na_2CO_3 فى محلول يحوى الفينولفثالين كدليل يؤخذ فى عملية الحساب ضعف حجم المحلول القياسى (بالملل) .

نقطة التكافؤ الثانية : هناك طريقة أخرى لتقدير الكربونات أكثر دقة من الطريقة الأولى . وهى تتلخص فى معايرة الكربونات ليس فقط حتى نقطة التكافؤ الأولى (حتى $NaHCO_3$) ، وإنما حتى النقطة الثانية (حتى H_2CO_3). ففى هذه الحالة يتكون على منحنى المعايرة انحناءان وليس انحناء واحد (شكل ٧٩) .



شكل ٧٩ . منحنى معايرة محلول من الكربونات بحمض الهيدروكلوريك (تركيز كل من محلول Na_2CO_3 ومحلول HCl يساوى ٠,١ ع)

وفى طريقة تقدير الكربونات هذه ، كما فى حالة تقدير البيكربونات ، تساوى الـ pH فى نقطة التكافؤ الثانية ٣,٨٤ ، وذلك لأنه يوجد فى هذه اللحظة فى الدورق محلول من H_2CO_3 تركيزه ٠,٠٥ ع ، لذا ينبغى أن تجرى المعايرة فى وجود الميثيل البرتقالى . ويمثل الشكل ٨٠ مخطط معايرة الكربونات فى وجود كل من الفينولفثالين والميثيل البرتقالى .

حساب نتيجة التقدير : مثال ١ : تذاب فى الماء وزنة قدرها ١,٠٣٠٥ جرام من عينة الصودا ويخفف المحلول فى دورق حجمى حتى الحجم ٢٠٠ ملل . ولقد

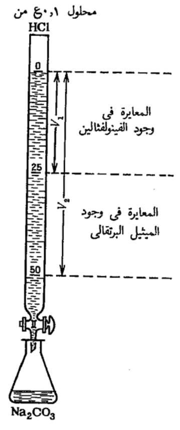
استهلكت فى معايرة ٥٠ ملل من هذا المحلول فى وجود الفينولفثالين ٢١,٢٥ ملل من محلول HCl القياسى الذى يساوى معامل تصحيحه $K = 1.124$ بالنسبة إلى ٠,١ ع . احسب نسبة Na_2CO_3 فى العينة .

لتعديل Na_2CO_3 تعديلا كاملاً (حتى H_2CO_3) يجب أن تستهلك كمية مضاعفة من محلول HCl :

$$21.25 \times 2 = 42.50 \text{ ml}$$

وتساوى عندئذ نسبة الصودا (x) فى العينة :

$$x = \frac{42.50 \times 1.124 \times 0.1 \times 53 \times 200 \times 100}{50 \times 1000 \times 1.0305} = 98{,}27$$



شكل ٨٠ . مخطط معايرة الكربونات بحمض الهيدروكلوريك فى وجود كل من الفينولفثالين والميثيل البرتقالى

مثال ٢ : تذاب فى الماء وزنة قدرها ١,٢٢١٢ جرام من عينة الصودا ويكمل حجم المحلول فى دورق حجمى حتى الحجم ٢٥٠ ملل . ولقد لزم لمعايرة ٢٥ ملل من هذا المحلول فى وجود الميثيل البرتقالى ٢٣,٠٥ ملل من محلول HCl الذى يساوى معامل تصحيحه $K = 0.9852$ بالنسبة إلى ٠,١ ع . احسب نسبة Na_2CO_3 فى العينة (x) .

فى هذا المثال تجرى المعايرة فى وجود الميثيل البرتقالى ، ولهذا تعاير Na_2CO_3 كلياً ، ولا حاجة عندئذ لمضاعفة الحجم المقروء على السحاحة :

$$x = \frac{23.05 \times 0.9852 \times 0.1 \times 53 \times 250 \times 100}{25 \times 1000 \times 1.2212} = 98.55$$

هذا ومن الممكن إجراء هذه التقديرات ليس فقط بطريقة الماصة وإنما بطريقة الوزنات المستقلة أيضاً .

مثال ٣ : أذيبت وزنة قدرها ١,٦١٦٨ جرام من عينة الصودا فى حجم غير محدد من الماء وعودلت فى وجود الفينولفثالين بمحلول معاير من H_2SO_4 يساوى معامل تصحيحه $K = 1.1210$ بالنسبة إلى ٠,٥ ع . وقد بلغ الحجم المستهلك من هذا الحمض فى عملية التعادل ٢٦,٨٢ ملل . احسب نسبة Na_2CO_3 فى العينة .

يستهلك التعادل الكامل للوزنة ٢٦,٨٢ × ٢ = ٥٣,٦٤ ملل من محلول H_2SO_4 الذى يساوى معامل تصحيحه $K = 1.1210$ بالنسبة إلى ٠,٥ ع . وتكون عندئذ كمية الحمض الموجودة فى هذا الحجم قد تفاعلت مع تلك الكمية من Na_2CO_3 التى توجد فى ٥٣,٦٤ ملل من محلول Na_2CO_3 ذى التركيز المساوى لتركيز محلول H_2SO_4 . إذن نجد عدد جرامات Na_2CO_3 الموجودة فى ٥٣,٦٤ ملل من محلول Na_2CO_3 الذى يساوى معامل تصحيحه $K = 1.1210$ بالنسبة إلى ٠,٥ ع :

$$\frac{1.1210 \times 0.5 \times 53 \times 53.64}{1000}\ a\ g$$

ثم نحسب نسبة Na_2CO_3 (x) فى العينة :

$$x = \frac{a \times 100}{m} = \frac{1.1210 \times 0.5 \times 53 \times 53.64 \times 100}{1000 \times 1.6168} = 98.58$$

بند ٢٢ ـ تحليل مزيج من الكربونات وقاعدة قوية

يتم هذا التحليل بطريقتين :

الطريقة الأولى

يمكن اعتبار التفاعل بين مزيج من $NaOH$ وNa_2CO_3 من جهة وحمض قوى من جهة أخرى ، عملية تجرى على ثلاث مراحل :

$$NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O \qquad (1)$$

$$Na_2CO_3 + HCl \longrightarrow NaHCO_3 + NaCl \qquad (2)$$

$$NaHCO_3 + HCl \longrightarrow H_2CO_3 + NaCl \qquad (3)$$

وتساوى قيمة الـ pH عند انتهاء هذه المراحل بالترتيب ١١,٦ و ٨,٣١ و ٣,٨٤ . ويتغير لون الفينولفثالين عند$pH = 8.31$. أما لون الميثيل البرتقالى فيتغير عند $pH = 3.84$.

هذا ومن المتعذر تعيين نقطة التكافؤ الأولى (أى اللحظة التى تتم عندها معايرة القاعدة القوية كلها) . بيد أن هذا التعيين ليس ضروريا نظرا لأنه يكفى من أجل الحساب أن تعين بدقة النقطتان الأخريان . ولقد تم فى البند السابق اختيار الأدلة لتعيين هاتين النقطتين .

طريقة العمل : تجرى معايرة مزيج من قاعدة قوية والكربونات على النحو التالى :

تضـــاف إلى المزيـج المدروس ٥ نــقــاط من الـفـيـنـولـفثالين الذى يلون المحلول بلون قرمزى . يبرد المحلول فى ماء مثلج ثم يعاير بحمض الهيدروكلوريك إلى أن يزول لون المحلول تقريبا . ولا يجوز أثـنـاء المعايرة أن يضاف الحمض بدفعات كبيرة وذلك لأن الكربونات فى هذه الحالة قد تعاير رأسا إلى H_2CO_3 دون أن تتحول قبـل ذلك إلى $NaHCO_3$. وبالاضافة إلى ذلك ، يجب تحريك المحلول طيلة الوقت بحركة دائرية وبهدوء كى لا يمتص NaOH ثانى أكسيد الكربون من الهواء .

شــكــل ٨١. مخطـط مـعـايـرة المخلوط $NaOH + Na_2CO_3$ بحمض الهيدروكلوريك فى وجود كل من الفينولفثالين والميثيل البرتقالى

يسجل فى دفتر المخبر حجم الحمض المستهلك حتى لحظة زوال لون الفينولفثالين . وهذا الحجم يوافق كمية القاعدة المدروسة كلها ونصف كمية الكربونات أيضا (شكل ٨١) . ولنفرض أن هذا الحجم V_1 يساوى ٢٨,٠٠ ملل .

يضاف الميثيل البرتقالى بعد ذلك إلى المحلول المدروس ، فيتلون هذا الأخير بلون أصفر ثم تتابع المعايرة ، دون ملء السحاحة بالحمض من جديد ، حتى اللحظة التى يتحول عندها اللون الأصفر إلى لون برتقالى . وبعد ذلك يقرأ على السحاحة الحجم المستهلك فى هذه المرحلة .

لنفرض ، مثلا ، أن حجم الحمض المستهلك كله يساوى $V_2 = 30\text{ml}$. إذن ، فقد لزم لمعايرة القاعدة كلها ونصف كمية الكربونات حجم V_1 من محلول HCl يساوى ٢٨ ملل ، بينما استهلك فى معايرة النصف الثانى المتبقى من الكربونات حجم يساوى :

$$V_2 - V_1 = 30 - 28 = 2\text{ ml}$$

ينتج من ذلك أن معايرة NaOH فقط قد استهلكت حجما من محلول الحمض القياسى يساوى :

$$V_1 - (V_2 - V_1) = 28 - (30 - 28) = 26\text{ml}$$

فى حين استهلكت معايرة الكربونات

$$2(V_2 - V_1) = 2(30 - 28) = 4\text{ ml}$$

ولما كان تركيز الحمض معلوما ، لذا يمكن بسهولة تعيين كمية كل مكون فى هذا المزيج .

عيب هذه الطريقة : لا يتسنى لنا الحصول بهذه الطريقة البسيطة والسهلة على نتائج دقيقة نظرا لأن تقدير V_1 أمر صعب جدا هنا . كما أن لون الفينولفثالين لا يتغير رأسا فى هذه الظروف بل يتغير ببطء شديد . ولهذا يجرى عادة بهذه الطريقة التحليل الكيفى للمزيج فقط .

فمثلا ، عندما يلزم للمعايرة فى وجود الفينولفثالين أكثر من نصف مجموع الحجم المستهلك من محلول الحمض أى $V_1 > {}^1/_2 V_2$ يمكن القول عندئذ بأن المزيج يتألف من قاعدة قوية مع الكربونات . فلو كانت المادة المدروسة مؤلفة من الكربونات فقط ، لكانت قيمة V_1 مساوية ${}^1/_2 V_2$ (وهنا يرمز V_2 إلى الحجم الموافق للقراءة الثانية على السحاحة ، أى الحجم الموافق لتغير لون الميثيل البرتقالى) .

حساب نتائج التحليل : لندرس فيما يلى مثالين حول كيفية حساب نتائج التحليل العائدة لخلائط مماثلة للخلائط السابقة :

مثال ١ . تم الحصول لدى تحليل هيدروكسيد الصوديوم التجارى بطريقة الوزنات المستقلة على المعطيات التالية : وزنة العينة ٠,٢٥٧٧ جرام ؛ الحجم المقروء على السحاحة أثناء المعايرة فى وجود الفينولفثالين ٢٧,٤٥ ملل ؛ الحجم المقروء على السحاحة لدى إكمال المعايرة فى وجود الميثيل البرتقالى ٢٩,٨٥ ملل ؛ $K_{HCl} = 1.0250$ بالنسبة إلى ٠,٢ ع . احسب نسبة كل من NaOH و Na_2CO_3 فى العينة .

إن نصف كمية Na_2CO_3 الموجودة فى المزيج يكافىء

$$29.85 - 27.45 = 2.40 \text{ ml HCl}$$

إذن يساوى الحجم المكافىء من HCl لكمية NaOH الموجودة فى المزيج :

$$27.45 - 2.40 = 25.05 \text{ ml HCl}$$

أو بطريقة أخرى :

$$29.85 - 2.40 \times 2 = 29.85 - 4.80 = 25.05 \text{ ml HCl}$$

ويساوى الحجم الموافق من HCl لمجموع كمية Na_2CO_3 :

$$2.40 \times 2 = 4.80 \text{ ml HCl}$$

فبحساب كل من كمية NaOH (بالجرامات)

$$\frac{1.0250 \times 0.2 \times E_{NaOH} \times 25.05}{1000} = \frac{1.0250 \times 0.2 \times 40.00 \times 25.05}{1000} = a$$

وكمية Na_2CO_3 (بالجرامات) فى العينة

$$\frac{1.0250 \times 0.2 \times E_{Na_2CO_3} \times 4.80}{1000} = \frac{1.0250 \times 0.2 \times 53 \times 4.80}{1000} = b$$

نجد نسبة هذين المكونين فى العينة :

$$\% \; NaOH = \frac{1.0250 \times 0.2 \times 40.0 \times 25.05 \times 100}{1000 \times 0.2577} = 79.71$$

$$\% \; Na_2CO_3 = \frac{1.0250 \times 0.2 \times 53 \times 4.80 \times 100}{1000 \times 0.2577} = 20.24$$

وهناك طريقة أخرى لحساب هذه النسبة تتلخص فى إيجاد $T_{HCl/NaOH}$ ثم ضرب هذه القيمة فى حجم محلول HCl المكافىء لكمية NaOH وكذلك إيجاد T_{HCl/Na_2CO_3} وضرب قيمته فى حجم محلول HCl المكافىء لكمية Na_2CO_3. ونحصل فى نهاية هاتين الطريقتين على علاقة حسابية واحدة (إذا لم تجر العمليات الحسابية الوسطية).

مثال ٢ . عند تحليل الصودا الكاوية التجارية بطريقة الماصة تؤخذ وزنة قدرها ٢,٥٧٧٠ جرام ، وتذاب بالماء فى دورق حجمى سعته ٢٠٠ ملل . ولدى معايرة ٢٠ ملل من هذا المحلول فى وجود الفينولفثالين تبين أن الحجم المستهلك من محلول HCl يساوى ٢٧,٤٥ ملل ، وقد لزم لإكمال المعايرة فى وجود الميثيل البرتقالى ٢٩,٨٥ ملل من محلول HCl . احسب نسبة كل من NaOH و Na_2CO_3 فى العينة ، إذا كان K_{HCl} يساوى ١,٠٢٥٠ بالنسبة إلى ٠,٢ ع .

يساوى الحجم المستهلك من HCl والمكافىء لنصف كمية Na_2CO_3 :

$$29.85 - 27.45 = 2.40 \text{ ml}$$

أما الحجم المكافئ لكمية NaOH فيساوى :

$$27.45 - 2.40 = 25.05 \text{ ml}$$

إذن يساوى الحجم المكافىء لمجموع كمية الكربونات الموجودة فى الدورق :

$$2.40 \times 2 = 4.8 \text{ ml HCl}$$

ومنه :

$$\% \; NaOH = \frac{25.05 \times 1.0250 \times 0.2 \times 40.00 \times 200 \times 100}{20 \times 1000 \times 2.5770} = 79.71$$

$$\% \; Na_2CO_3 = \frac{4.80 \times 1.0250 \times 0.2 \times 53 \times 200 \times 100}{20 \times 1000 \times 2.5770} = 20.24$$

وبما أن الوزنة المأخوذة أثناء التحليل بطريقة الماصة أكبر بعشر مرات منها فى الحالة الأولى وأن عشر هذه الوزنة قد استهلك فى المعايرة ، لذا فإن جميع الأعداد والنتائج تبقى ، بعد الاختصار ، كما هى عليه أثناء التحليل بطريقة الوزنات المنفصلة .

يتبين من المثالين المذكورين أعلاه أنه كلما ازداد الفرق بين الحجمين المستهلكين من الحمض أثناء معايرة محلول قلوى فى وجود الفينولفثالين والميثيل البرتقالى ، كانت كمية الكربونات الموجودة فى العينة أكبر ، وبالعكس . ولهذا ، عندما لا تحتوى عينة **NaOH** على أية شوائب من الكربونات نحصل أثناء المعايرة فى وجود الفينولفثالين والميثيل البرتقالى على نتائج واحدة . وهذا ما تم توضيحه أعلاه .

وأخيرا يعزى الاختلاف البسيط بين نتائج المعايرات أثناء تعيين عيار المعادلة القلوية فى وجود أدلة مختلفة إلى وجود شوائب من الكربونات فى المادة القلوية .

الطريقة الثانية

نحصل بمعايرة حجم معلوم من المحلول الحاوى على **NaOH** و Na_2CO_3 فى وجود الميثيل البرتقالى على حجم الحمض V_1 المكافىء لمجموع كميتى **NaOH** و Na_2CO_3 . وعندما يؤخذ حجم من المحلول المدروس يعادل الحجم V_1 ، ويعالج بمحلول كلوريد الباريوم تترسب عندئذ كل الكربونات Na_2CO_3 :

$$Na_2CO_3 + BaCl_2 \longrightarrow BaCO_3 + 2NaCl$$

ولا يبقى فى المحلول سوى المادة القلوية . فبمعايرة هذه المادة فى وجود الفينولفثالين نحصل على حجم حمض الهيدروكلوريك (V_1) المكافىء لها فقط .

ويساوى الفرق بين هذين الحجمين $(V_1 - V_2)$ حجم **HCl** المكافىء لـ Na_2CO_3 .

طريقة العمل : يتم التقدير على النحو التالى :

١ ـ تذاب وزنة من العينة (تحسب قيمتها على أساس المادة القلوية فقط) بالماء فى دورق حجمى على أن تتخذ التدابير المألوفة لمنع امتصاص CO_2 من الهواء .

٢ ـ يؤخذ بالماصة حجم معين من المحلول (٢٠ ـ ٢٥ ملل) ويعاير في وجود الميثيل البرتقالى . يحسب الحجم V_1 .

٣ ـ تنقل بالماصة إلى دورق آخر عينة ثانية من المحلول المدروس ويضاف إليها ٧ ـ ٨ ملل من محلول $BaCl_2$ ذى التركيز ٠,١ع و٨ ـ ١٠ نقاط من الفينولفثالين . ثم يعاير المحلول رأسا دون ترشيحه . يحسب V_2 وهو حجم محلول HCl المكافىء لـ NaOH فقط .

٤ ـ يحسب حجم محلول HCl المكافىء لـ Na_2CO_3 (V) :

$$V = V_1 - V_2$$

وبناء على المعطيات الحاصلة تحسب نتيجة التحليل كما فى المثال السابق .

بند ٢٣ ـ تحليل مزيج من الكربونات والبيكربونات

عند تعادل مزيج من الكربونات والبيكربونات يجرى أولا التفاعل

$$Na_2CO_3 + HCl \longrightarrow NaHCO_3 + NaCl \qquad (1)$$

ثم يتبعه التفاعل التالى :

$$NaHCO_3 + HCl \longrightarrow NaCl + H_2CO_3 \qquad (2)$$

أى أن البيكربونات تتحول إلى حمض الكربونيك .

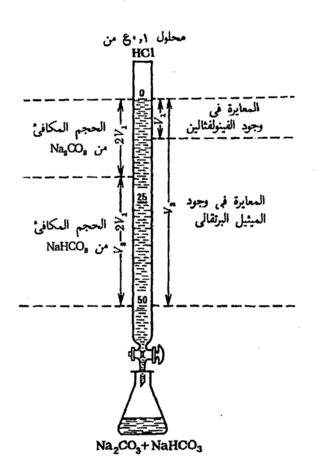
يصبح pH المحلول بعد انتهاء التفاعل الأول مساويا ٨,٣١ (يحوى المحلول فى هذه اللحظة $NaHCO_3$ فقط) . وعندئذ يكون نصف كمية الحمض المكافئة لمجموع كمية Na_2CO_3 قد استهلك فقط . ومن الممكن عمليا تعيين هذه النقطة بإجراء المعايرة فى وجود الفينولفثالين .

ولدى انتهاء التفاعل الثانى تتحول البيكربونات إلى H_2CO_3 . ويصبح pH المحلول مساويا ٣,٨٤ ، وهذا ما يؤكده تغير لون الميثيل البرتقالى . ففى هذه

اللحظة تكون $NaHCO_3$ كلها ، سواء المتكونة من Na_2CO_3 ، أو الموجودة سابقا فى المزيج قد تعايرت تماما . وهذا يعنى أن حجم الحمض المستهلك فى إكمال معايرة المحلول فى وجود الميثيل البرتقالى يكافىء النصف الثانى من كمية الكربونات وكمية البيكربونات كلها .

طريقة العمل : تذاب الوزنة بالماء إما فى دورق حجمى أو فى دورق المعايرة ، ويعاير حجم معين منها أو كلها بالحمض . تجرى المعايرة أولا فى وجود الفينولفثالين حتى يزول لونه تقريبا . فيكون عندئذ الحجم المستهلك (V_1) من الحمض مكافئا لنصف كمية Na_2CO_3 .

يضاف بعدئذ الميثيل البرتقالى وتتابع معايرة المحلول حتى ظهور لون برتقالى . فيدل الحجم الثانى (V_2) على حجم الحمض المكافىء لمجموع كميتى الكربونات والبيكربونات (شكل ٨٢) . ولتعيين الحجم المكافىء للكربونات فقط يضاعف الحجم V_1 . أما الحجم المكافىء للبيكربونات ، فيساوى عندئذ $V_2 - 2V_1$.



شكل ٨٢ . مخطط معايرة المخلوط $NaHCO_3$ + Na_2CO_3 + بحمض الهيدروكلوريك فى وجود كل من الفينولفثالين والميثيل البرتقالى

إن هذه الطريقة ليست دقيقة جدًا ، وهى تستخدم غالبًا من أجل

التقدير الكيفى لتركيب المزيج . وإذا استهلكت المعايرة فى وجود الفينولفثالين أقل من نصف الحجم الكلى للحمض المستهلك أثناء المعايرة فى وجود الميثيل البرتقالى ، دل ذلك على أن العينة المدروسة تحوى مزيجا من الكربونات والبيكربونات .

حساب نتيجة التقدير : مثال ١ . أذيبت وزنة قدرها ٠,٢٥٤١ جرام من بيكربونات الصوديوم التجارية فى حجم غير محدد من الماء ثم عويرت بمحلول من HCl $(T_{HCl} = 0.003742)$. ويساوى الحجم المقروء على السحاحة لحظة زوال لون الفينولفثالين ٢,٢٨ ملل ، وهو يساوى ٣١,٤٥ ملل عند ظهور اللون البرتقالى للميثيل البرتقالى . أحسب نسبة كل من Na_2CO_3 و $NaHCO_3$ فى العينة .

يساوى حجم HCl المكافىء للكربونات

$$2.28 \times 2 = 4.56 \text{ ml HCl}$$

أما الحجم المكافىء للبيكربونات ، فيساوى

$$31.45 - 4.56 = 26.89 \text{ ml HCl}$$

لنحسب الآن T_{HCl/Na_2CO_3} :

$$\begin{matrix} E_{HCl} & - & E_{Na_2CO_3} \\ T_{HCl} & - & T_{HCl/Na_2CO_3} \end{matrix} \qquad T_{HCl/Na_2CO_3} = \frac{0.003742 \cdot E_{Na_2CO_3}}{E_{HCl}} = a \text{ g/l}$$

ونعين نسبة Na_2CO_3 فى العينة :

$$\% Na_2CO_3 = \frac{a \times 4.56 \times 100}{m} = \frac{0.003742 \times 53 \times 4.56 \times 100}{36.46 \times 0.2541} = 9.76$$

وبعد ذلك نحسب $T_{HCl/NaHCO_3}$:

$$\begin{matrix} E_{HCl} & - & E_{NaHCO_3} \\ T_{HCl} & - & T_{HCl/NaHCO_3} \end{matrix} \qquad T_{HCl/NaHCO_3} = \frac{0.003742 \times E_{NaHCO_3}}{E_{HCl}} = b \text{ g/l}$$

فتكون نسبة $NaHCO_3$ فى العينة :

$$\% \ NaHCO_3 = \frac{b \times 26.89 \times 100}{m} = \frac{0.003742 \times 84.01 \times 26.89 \times 100}{36.46 \times 0.2541} = 91.24$$

هذا وتعزى النسبة الفائضة ١٪ من مجموع النسبتين إلى عدم دقة هذه الطريقة .

مثال ٢ . أذيبت بالماء وزنة قدرها ٤,٦٣١٨ جرام من عينة من صودا الخبيز (بيكربونات الصودا) فى دورق حجمى سعته ٥٠٠ ملل وتم إكمال حجم المحلول حتى علامة التدريج . ولقد لزم لمعايرة ٢٥ ملل من هذا المحلول فى وجود كل من الفينولفثالين والميثيل البرتقالى على التوالى ١,١٥ ملل و ٢٩,٣٠ ملل من محلول HCl القياسى الذى يساوى معامل تصحيحه K ٠,٩٨٧٥ بالنسبة إلى ٠,١ع . احسب نسبة كل من Na_2CO_3 و $NaHCO_3$ فى العينة .

تساوى الكمية المكافئة للكربونات من محلول HCl :

$$1.15 \times 2 = 2.30 \text{ ml HCl}$$

أما الكمية المكافئة للبيكربونات فتساوى :

$$29.30 - 2.30 = 27.00 \text{ ml HCl}$$

وتساوى نسبة المكونين فى المزيج :

$$\% \ Na_2CO_3 = \frac{0.9875 \times 0.1 \times 2.30 \times 53 \times 500 \times 100}{25 \times 1000 \times 4.6318} = 5.19$$

$$\% \ NaHCO_3 = \frac{0.9875 \times 0.1 \times 27.00 \times 84.01 \times 500 \times 100}{25 \times 1000 \times 4.6318} = 96.72$$

هذا ويدرج فى الجدول ٦ التقدير الكيفى لمكونات المحاليل القلوية وذلك حسب نتائج معايرتها فى وجود دليلين .

الجدول ٦

التقدير الكيفي لمكونات المحاليل القلوية حسب نتائج معايرتها في وجود دليلين*

المحلول	النسبة بين V_1 و V_2	ملاحظات
$NaHCO_3$	—	المحلول عديم اللون تقريبًا في وجود الفينولفثالين
Na_2CO_3	$V_1 = \frac{1}{2}V_2$	
$NaOH+Na_2CO_3$	$V_1 > \frac{1}{2}V_2$	
$Na_2CO_3+NaHCO_3$	$V_1 < \frac{1}{2}V_2$	
$NaOH$	$V_1 = V_2$	تعطى المعايرة في وجود الدليلين نتيجة واحدة

* يرمز V_1 إلى حجم الحمض المستهلك أثناء المعايرة فى وجود الفينولفثالين بينما يرمز V_2 إلى حجم الحمض المستهلك أثناء المعايرة فى وجود الميثيل البرتقالى .

الباب الخامس

طرائق الترسيب وتكوين المعقدات

أ ـ أسس طرائق الترسيب

بند ١ ـ تصنيف طرائق الترسيب

تعرف طرائق الترسيب بأنها طرائق فى التحليل الحجمى تقوم على التفاعلات التى يرافقها تشكل راسب ما .

ويرافق بتشكل الراسب عدد كبير من التفاعلات الكيميائية يستخدم القليل منها فقط فى القياسات التحليلية الحجمية . أما الشرط الضرورى لتطبيق مثل هذه التفاعلات فى القياسات الحجمية فهو ، كما فى حالة الطرائق الحجمية التحليلية الأخرى ، إمكانية التحديد الدقيق للحظة انتهاء التفاعل ، أى نقطة التكافؤ ، وهذا يعنى ، فى حالتنا هذه ، اللحظة التى يتوقف عندها تشكل الراسب بعد إضافة المحلول القياسى إلى المادة المدروسة .

ويجدر التنويه بأن طرائق الترسيب كانت معروفة قبل جميع الطرائق التحليلية الحجمية الأخرى . ففى مطلع القرن الماضى استخدم غى لوساك لأول مرة فى القياسات الكمية التفاعل بين الأيونات Ag^+ و Cl^- والذى يؤدى إلى تشكل الراسب $AgCl$. ويتم هذا القياس باضافة محلول من $AgNO_3$ تدريجيا إلى المحلول الحاوى على الأيونات Cl^-. ولا تضاف دفعة جديدة من محلول $AgNO_3$ إلا بعد أن يرقد تماما الراسب المتكون من جراء إضافة الدفعات السابقة من هذا المحلول . هذا وتعتبر المعايرة منتهية عندما لا يتكون راسب من $AgCl$ لدى إضافة نقاط جديدة من $AgNO_3$.

وهذه الطريقة ، التى سميت بطريقة غى لوساك نادرا ما تطبق عمليا لأنه تتوفر

الآن طرائق أخرى أكثر تطورا ، تستخدم فى تعيين نقطة التكافؤ (فى وجود الأدلة) .

وبالرغم من الأسلوب البدائى نوعا ما المتبع فى هذه الطريقة ، إلا أنها تعطى ، لدى إتقانها جيدا ، نتائج دقيقة إلى حد كاف . ففى بعض التحاليل ، وبخاصة عند تقدير الفضة فى السبائك ، يتيسر بالاعتماد على طريقة غى لوساك بلوغ دقة عالية جدا .

التفاعلات الكيميائية فى طرائق الترسيب : لا تستخدم فى طرائق الترسيب الحديثة من بين العدد الضخم من التفاعلات الكيميائية التى يرافقها تشكل الراسب سوى التفاعلات التالية :

$$Ag^{+} + Cl^{-} \longrightarrow \downarrow AgCl$$

(مع الأيونات Br^{-} أو I^{-} أيضا)

$$Ag^{+} + NCS^{-} \longrightarrow \downarrow AgNCS$$

$$Hg^{2+} + 2NCS^{-} \longrightarrow \downarrow Hg(NCS)_2$$

$$2K_4[Fe(CN)_6] + 3Zn^{2+} \longrightarrow \downarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 + 6K^{+}$$

$$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow BaCrO_4$$

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow BaSO_4$$

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow PbSO_4$$

وبعض التفاعلات الأخرى .

وبالإضافة إلى القياسات المباشرة بطريقة الترسيب ، هناك أيضا قياسات غير مباشرة تتلخص فى ترسيب الأنيون المدروس (PO_4^{3-} ، CrO_4^{2-} ، AsO_4^{3-} ، CN^{-} وغيرها) بكمية معينة من المحلول المعاير لملح الفضة ثم معايرة الفائض من هذا الأخير بمحلول الثيوسيانات . وبدلا من معايرة الفائض من الفضة ، يمكن أن يفصل بالترشيح راسب ملح الفضة المتكون ثم يذاب هذا الراسب فى الحمض وتعاير الأيونات Ag^{+} فى المحلول الناتج .

تنسب إلى طرائق الترسيب أيضا القياسات المعتمدة على التفاعلات التى يرافقها تشكل أيونات معقدة ، مثال ذلك :

$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$$

أو تشكل مركبات غير متفككة عمليا :

$$Hg^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons HgCl_2$$

$$Hg^{2+} + 2Br^- \rightleftharpoons HgBr_2$$

وبناء على اسم الأيون المستخدم فى الترسيب تقسم عمليات المعايرة فى طرائق الترسيب إلى المعايرة بالفضة والمعايرة بالثيوسيانات والمعايرة بالزئبقوز والزئبقيك ... الخ .

ب ـ المعايرة بالفضة

بند ٢ ـ معلومات عامة

ذوبانية الرواسب : تقوم طريقة المعايرة بالفضة على التفاعل التالى :

$$Ag^+ + Hal^- \longrightarrow \downarrow AgHal$$

حيث ترمز Hal^- إلى الأيون Cl^- أو Br^- أو I^- .

تعتبر هالوجينيدات الفضة رواسب غير ذوابة عمليا . فأقلها ذوبانية AgI بينما يعتبر $AgCl$ أكثرها ذوبانية .

إن هذه الرواسب ضعيفة الذوبان ولكن لا يجوز مع ذلك إهمال التباين فى ذوبانيتها . فنرى مثلا بعد الانتهاء من إضافة المحلول المرسب أنه تبقى فى المحلول كمية من الأيون Cl^- غير المترسب أكبر بكثير من كمية الأيون I^- .

تأثير طبيعة الراسب على دقة النتيجة : ينخفض تركيز الأيونات Cl^- أثناء معايرة $NaCl$ بمحلول $AgNO_3$. وعند نقطة التكافؤ يكون دورق المعايرة حاويا فقط

على الراسب ومحلول مشبع من $AgCl$ يكون فيه $[Ag^+]=[Cl^-]$. فاذا أضفنا بعد بلوغ نقطة التكافؤ نقطة فائضة واحدة من محلول $AgNO_3$ القياسى ، تكون فى المحلول فائض من أيونات الفضة . وبعد ذلك يبدأ الراسب بامتزاز أيونات الفضة ذات الشحنة الموجبة حيث تكتسب جسيماته من جراء ذلك شحنة موجبة . وقد يسبب ذلك خطأ فى نتائج القياس .

إذن ، تتغير شحنة جسيمات الراسب الغروانية فى وجود كمية فائضة من الأيونات Ag^+ . ويعتمد على هذه الظاهرة ، كما سنرى فيما بعد ، استخدام ما يسمى بالأدلة الامتزازية فى طريقة الترسيب (انظر ص ٣٠٧) .

بند ٣ ـ تعيين نقطة التكافؤ فى طريقة الترسيب

طريقة الصفاء : عند معايرة محلول مخفف من الهالوجينيد (لا يتعدى تركيزه ٠,٠٤ ع) بمحلول من $AgNO_3$ تركيزه كالتركيز السابق يتكون أولا محلول غروى من $AgHal$.

وفى نقطة التكافؤ حيث تكون الأيونات Hal^- قد عويرت تماما ، تبدأ جسيمات الراسب ، التى فقدت شحنتها وأصبحت محايدة ، بالتضخم بسرعة متحدة مع بعضها البعض وتترسب على شكل ندف تشبه اللبن الرائب . وعليه يدل صفاء المحلول على بلوغ نقطة التكافؤ . هذا ويبدأ التخثر عادة بعد أن يستهلك ٩٩٪ من حجم المحلول القياسى من $AgNO_3$ اللازم لبلوغ نقطة التكافؤ .

وعند تطبيق طريقة الصفاء يترك الراسب المتخثر ليستقر ، وبعد ذلك يضاف المحلول القياسى نقطة فنقطة على أن تخض محتويات الدورق جيدا كل مرة ثم يترك الراسب ليستقر من جديد . وتنهى المعايرة عندما يصبح المحلول الكائن فوق الراسب صافيا تماما .

إن هذه الطريقة بسيطة ولكنها بطيئة نسبيًّا ، وبالرغم من ذلك فهى تعطى نتائج أفضل من غيرها عند تقدير الأيونات Br^- و I^- نظرا لأن $AgBr$ و AgI أقل ذوبانية من $AgCl$.

8*

طريقة التعكر المتساوى : يمكن تعيين لحظة بلوغ نقطة التكافؤ بطريقة أخرى . ففى نهاية المعايرة حيث يبدأ الراسب بالرقود سريعا ويصبح المحلول فوقه أكثر صفاء ، تؤخذ نقطتان من المحلول المعاير وتوضع كل منهما على زجاجة ساعة ثم تضاف إلى إحداهما نقطة من محلول $AgNO_3$ وإلى الأخرى نقطة من محلول يحتوى على الأيون المدروس . فاذا بقى فى المحلول المدروس فائض من الأيونات Hal^- التى لم تتعاير بعد ، تعكرت النقطة التى يضاف إليها محلول $AgNO_3$ ، بينما لن يطرأ أى تغيير على حالة النقطة التى أضيف إليها محلول ملح ذى أيون مماثل . وفى نقطة التكافؤ ، حيث تتحقق فى المحلول العلاقة $[Hal^-] = [Ag^+]$ ، يظهر عكر متساو فى كلتا النقطتين (الأولى مع محلول $AgNO_3$ والثانية مع المحلول الحاوى على الأيون المدروس) . وعندما يضاف إلى المحلول أثناء المعايرة فائض من $AgNO_3$ ، تتعكر عندئذ النقطة التى سيضاف إليها الأيون المدروس . وفى هذه الطريقة يضيع قسم من المحلول من جراء أخذ النقاط المذكورة ، ولهذا يجب أن يكون حجم المحلول المعاير كبيرا كى لا يؤثر أخذ بضع نقاط منه على نتائج التقدير .

طريقة مور : يتم تعيين نقطة التكافؤ فى الطرائق السابقة دون الاستعانة بالأدلة . ولهذا تسمى بطرائق الترسيب بدون دليل . وتتعين نقطة التكافؤ أثناء المعايرة حسب طريقة مور بإضافة دليل ، هو محلول K_2CrO_4 ، إلى المحلول المعاير . وهنا يؤدى التفاعل بين الأيونات CrO_4^{2-} والأيونات Ag^+ .

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \longrightarrow Ag_2CrO_4$$

إلى تشكل راسب من Ag_2CrO_4 لونه أحمر طوبى . ولما كان $AgCl$ راسباً أبيض اللون وبقية هالوجينيدات الفضة رواسب ذات لون أصفر فاتح ، فإن تشكل Ag_2CrO_4 يسبب تغيراً واضحاً فى لون محتويات الدورق .

حساب تركيز الدليل . من المعلوم أن تشكل أى راسب يبدأ بعد أن يصبح حاصل ضرب تراكيز الأيونات المكونة له أكبر من حاصل الذوبان . فاعتمادا على هذا المبدأ يمكن بسهولة حساب تركيز CrO_4^{2-} اللازم كى يتكون الراسب Ag_2CrO_4 فقط بعد أن تكون جميع الأيونات Cl^- قد تعايرت تماماً . وفيما يلى مثال تقريبى على هذا الحساب :

$$SP_{Ag_2CrO_4} = 2 \times 10^{-12}$$

إذن

$$[Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = 2 \times 10^{-12}$$

ومنه

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{2 \times 10^{-12}}{[Ag^+]^2} \quad (1)$$

ولكن سيوجد فى دورق المعايرة عند نقطة التكافؤ محلول مشبع من AgCl يكون فيه

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{2 \times 10^{-10}} \quad (2)$$

نظراً لأن $[Ag^+][Cl^-] \approx 2 \times 10^{-10}$ و $[Ag^+]=[Cl^-]$.

فبإبدال $[Ag^+]$ فى المعادلة (1) بقيمتها من المعادلة (2) نحصل على :

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{2 \times 10^{-12}}{(\sqrt{2 \times 10^{-10}})^2} = \frac{2 \times 10^{-12}}{2 \times 10^{-10}} = 10^{-2} = 0.01 \text{ mole/l}$$

إذن ، فعند معايرة الأيونات Cl^- بمحلول من نترات الفضة يجب أن يكون تركيز الكرومات فى المحلول المعاير ٠,٠١ جزيئى ، أى حوالى ٢ جم من K_2CrO_4 فى اللتر (الوزن الجزيئى لـ K_2CrO_4 : ١٩٤,٢) وذلك كى يبدأ تشكل الراسب Ag_2CrO_4 فى اللحظة التى يصبح عندها $[Cl^-]$ مساوياً ١٠$^{-5}$مول/لتر (أى فى نقطة التكافؤ) . وبما أن حجم المحلول المعاير يصل عادة فى نهاية المعايرة إلى حوالى ٥٠ ملل ، لذا يجب أن يحتوى على :

$$\frac{2 \times 50}{1000} = 0.1 \text{ g } K_2CrO_4$$

وعندما يكون الدليل محضراً على شكل محلول تركيزه ١٠٪ فإن الحجم اللازم منه على اعتبار أن كثافته قريبة من الواحد الصحيح يساوى :

$$\begin{matrix} 100 - 10 \\ x - 0.1 \end{matrix} \qquad x = \frac{100 \times 0.1}{10} = 1 \text{ ml}$$

وهذا يعنى أن الحجم النهائى من المحلول المعاير والبالغ ٥٠ ملل يتطلب ١ ملل من محلول K_2CrO_4 ذى التركيز ١٠٪ .

وبما أن الراسب Ag_2CrO_4 يذوب جيداً فى الأحماض ، لذا تجدر الإشارة هنا إلى أن جميع التقديرات المنفذة بهذه الطريقة يجب أن تتم إما فى وسط محايد أو قلوى ضعيف وفى مجال ضيق من الـ pH يتراوح من ٧ إلى ١٠,٥ . فهذا الوضع يحد كثيراً من استعمال الطريقة المعنية فى تقدير الكلوريدات والفضة على حد سواء . أما تقدير اليوديدات بهذه الطريقة فلا يعطى نتائج دقيقة أيضاً .

بند ٤ ـ تحضير المحلول القياسى من نترات الفضة

لا تكون نترات الفضة $AgNO_3$ التجارية على درجة من النقاوة بحيث يمكن منها مباشرة تحضير محلول ذى عيار معين . ولهذا يحضر أولاً فى زجاجة نقية محلول من $AgNO_3$ ذو عيارية تقريبية ثم يعين عياره بواسطة محلول من كلوريد الصوديوم .

يفضل التعامل بمحاليل من $AgNO_3$ تركيزها ٠,١ ع . وبالرغم من ذلك ، تستخدم غالباً ، بقصد التوفير ، محاليل منها تركيزها ٠,٠٥ ع . ويلزم لإجراء جميع التجارب التعليمية الخاصة بطريقة الترسيب ٠,٥ لتر من محلول $AgNO_3$. وعلى هذا الأساس تحسب وزنة $AgNO_3$.

يتغير عيار محلول $AgNO_3$ أثناء حفظه لفترة طويلة . وتؤثر عليه بنوع خاص الشوائب العضوية (ألياف ورق الترشيح والفلين والغبار وغيرها) . ويعجل الضوء اختزال الأيونات Ag^+ ، لذا يجب حفظ المحلول فى قوارير مصنوعة من زجاج عاتم أو فى زجاجة عادية تلف عليها ورقة سوداء .

جمع نفايات الفضة وأملاحها : الفضة فلز ثمين ، لذا يراعى أثناء تنفيذ الأعمال المخبرية المتضمنة استخدام فلز الفضة أو أملاحه أن تجمع بقدر الإمكان كل النفايات الحاوية على الفضة . وعادة يستلم التلاميذ كمية معينة من ملح $AgNO_3$ الجاف ، ويتعهدون ، متحملين مسؤولية ذلك ، بإعادة كمية موافقة من الراسب المغسول والمجفف والمؤلف من مخلوط AgCl و AgNCS وغيرهما .

ولهذا الغرض يقوم التلاميذ بترشيح جميع المحاليل الناتجة من المعايرة وذلك خلال مرشح واحد ذى وزن معلوم وتجمع الرواسب على هذا المرشح .

تسكب المحاليل غير المستهلكة من $AgNO_3$ ، وكذلك المحاليل التى شطفت بها السحاحة ، فى كأس زجاجى حيث ترسب الأيونات Ag^+ بواسطة حمض الهيدروكلوريك ثم يرشح المحلول خلال المرشح السابق . يفحص الراشح للتأكد من تمام الترسيب وبعدها يطرح جانباً . أما إذا تعكر الراشح أثناء الفحص ، فإنه يترك حتى اليوم التالى . وعندئذ يذاب الراسب الذى علق على جدران الإناء فى عدة مليلترات من محلول النشادر المركز ويضاف إليه حمض الهيدروكلوريك المخفف (١ : ١) ثم يرشح المحلول من جديد . ويستعمل للإسراع فى عملية الترشيح مرشح مسامى قطره ١٥٠ ملم (ذو ثنيات عادة) . وعند الانتهاء من العمل يغسل الراسب عدة مرات بالماء النقى ويجفف فى خزانة التجفيف ثم يوزن ويسلم إلى محضر المختبر .

ولا تتعدى النسبة الضائعة من الفضة أثناء جمع نفاياته بهذه الطريقة ٢ ـ ٣٪ ، وهى نسبة مسموح بها .

تحضير المحلول الأصلى من NaCl : يستعمل NaCl النقى كيميائياً فى تحضير المحلول الأصلى الذى سيتعين بموجبه عيار المحلول القياسى من نترات الفضة . وتحفظ هذه المادة أحياناً فى علب غير مطلية بالبارافين أو قد تمر على حفظها فترة غير معلومة . ففى هذه الحالة لا بد من تحميص المادة فى فرن كهربائى عند درجة تبلغ حوالى ٥٠٠°م . ويتابع التحميص حتى انصهار المادة . وتسكب الكتلة المنصهرة على صفيحة من البورسلين نظيفة وجافة تماماً حيث تترك لتبرد قليلاً . تسحق هذه الكتلة ، وهى ما زالت دافئة نوعاً ما ، فى هاون من البورسلين ، وينقل المسحوق الناتج إلى زجاجة جافة مزودة بسدادة مسنفرة جيداً .

تذاب الوزنة من NaCl بالماء فى دورق حجمى على أن تراعى القواعد المألوفة فى مثل هذه الحالة . وتحسب وزنة NaCl انطلاقاً من تركيز المحلول المراد تعيينه ($N_{NaCl} \approx N_{AgNO_3}$) وحجم المحلول المراد تحضيره .

تعيين عيار المحلول من $AgNO_3$: غالباً ما تملأ السحاحة أثناء المعايرة بالفضة

بمحلول $AgNO_3$ ثم يعاير به محلول NaCl الموجود فى الدورق . وهذا يعنى أن المعايرة تجرى من NaCl إلى $AgNO_3$. ينقل بالماصة إلى كل دورق من دوارق المعايرة ٢٠ أو ٢٥ ملل من محلول NaCl المحضر ويضاف إليها ١ ملل من محلول K_2CrO_4 ذى التركيز ١٠٪ . أما « الشاهد » ، فيحضر من المحلول المستخدم فى شطف السحاحة . ولهذا الغرض ينقل المحلول (٢ ــ ٣ ملل عادة) إلى دورق المعايرة حيث يضاف إليه ٢٠ ــ ٢٥ ملل من محلول NaCl و ١ ملل من محلول الدليل . فيتلون المزيج عندئذ بلون يوافق لون المحلول الذى لم تكتمل معايرته .

تنهى المعايرة فى اللحظة التى يبدأ عندها لون المحلول المعاير بالاختلاف عن لون « الشاهد » .

إن الراسب AgCl المتكون أثناء المعايرة يتفكك بسرعة فى الضوء ويتلون عندئذ بلون بنفسجى فاتح . ولهذا لا يجوز إجراء المعايرة فى ضوء الشمس الساطع . كما أن المعايرة مساء تحت الضوء الكهربائى العادى الذى يصعب فيه تمييز اللون الأصفر لا تعطى هى الأخرى نتائج جيدة . وأفضل وسيلة هنا هى أن تجرى المعايرة فى غرفة نيرة بعيداً عن النافذة وأن تكون الإضاءة مساء بمصابيح النيون .

تضاف النقاط الأخيرة من محلول $AgNO_3$ ببطء شديد مع تحريك الراسب تحريكاً جيداً . وتنهى المعايرة عندما يبدأ لون المحلول والراسب فى دورق المعايرة بالاختلاف عن لون « الشاهد » .

تكرر المعايرة ٣ ــ ٤ مرات ثم تحسب عيارية محلول $AgNO_3$ وعياره ، كما هو الحال عند تعيين عيار المحاليل الأخرى .

الأدلة الامتزازية : يمكن أن تتعين نقطة التكافؤ أثناء المعايرة بطريقة الترسيب ، بواسطة ما يسمى بالأدلة الامتزازية .

وتجرى عملية معايرة الكلوريد (أو الهالوجينيدات الأخرى) بنترات الفضة فى وجود دليل امتزازى على النحو التالى :

قبل بلوغ نقطة التكافؤ يوجد فى المحلول فائض من الأيونات Cl^- وتمتز جسيمات الراسب AgCl الغروية هذه الأيونات ، فتكتسب عندئذ شحنة موجبة . وعند نقطة التكافؤ حيث $[Cl^-]=[Ag^+]$ ، أى ليس هناك فائض من هذه الأيونات أو تلك ،

تكون جسيمات الراسب محايدة . وما أن يضاف فائض قليل من نترات الفضة وتصبح الأيونات Ag^+ هي الغالبة في المحلول ، حتى تمتز جسيمات الراسب هذه الأيونات وتصبح مشحونة بشحنة موجبة . إذن ، ففي هذه الحالة تتغير شحنة جسيمات الراسب الغروية بالقرب من نقطة التكافؤ ، وذلك عند وجود فائض قليل من الأيونات Ag^+ :

بعد نقطة التكافؤ	نقطة التكافؤ	قبل نقطة التكافؤ
[AgCl] Ag^+	[AgCl]	[AgCl] Cl^-
$[Cl^-] < [Ag^+]$	$[Cl^-] = [Ag^+]$	$[Cl^-] > [Ag^+]$
جسيمات الراسب مشحونة بشحنة موجبة	جسيمات الراسب لا تملك شحنة	جسيمات الراسب مشحونة بشحنة سالبة

تجذب أيونات Ag^+ الممتزة على سطح جسيمات AgCl الغروية أنيونات الدليل العضوى (كالفلورسين fluorescein مثلاً) إلى هذا السطح فينجم عن ذلك تغير اللون .

تغير الأدلة الامتزازية اللون ليس فى المحلول وإنما على سطح الراسب المتكون . إذن ، فأنيونات الدليل الممتز هى ، فى الحقيقة ، أدلة للكشف عن الأيوناتAg^+ الممتزة على سطح الجسيمات الغروية لهالوجينيدات الفضة .

يستخدم كدليل امتزازى كل من الفلورسين وثنائى كلور الفلورسين ورباعى بروم الفلورسين (الأيوسين) . فهذه المواد تتفكك فى المحلول نظراً لكونها أحماضاً ضعيفة . ويكون لون الفلورسين فى المحلول أخضر مصفراً ، وهو يلون جسيمات الراسب بالقرب من نقطة التكافؤ بلون أحمر . ويعطى الأيوسين فى المحلول لوناً وردياً ، بينما يلون جسيمات الراسب بلون أحمر بنفسجى .

يستخدم عادة الفلورسين أو ثنائى كلور الفلورسين كدليل امتزازى فى تقدير الكلوريدات . ويفضل عند تحليل البروميدات واليوديدات والثيوسيانات استعمال الأيوسين الذى لا يجوز استخدامه فى معايرة الكلوريدات لأن جسيمات AgCl تمتزه بشدة لدرجة أن احمرار الراسب يتم قبل بلوغ نقطة التكافؤ بكثير .

تقدير الكلور بالمعايرة بالفضة (اختبار عيار محلول $AgNO_3$) : يحرك جيدًا محلول كلوريد الصوديوم المحضر فى دورق حجمى ، وتؤخذ منه بالماصة حجوم معينة تنقل إلى دوارق المعايرة حيث يعاير كلوريد الصوديوم بمحلول $AgNO_3$ القياسى ، وتطبق عندئذ الشروط نفسها المتبعة لدى تعيين العيار . ويقدر استنادًا إلى النتائج الحاصلة عدد جرامات الكلور الموجودة فى المحلول . ويتم الحساب بالطريقة العادية .

تقدير البروميد فى وجود الأيوسين بطريقة المعايرة بالفضة : نستعرض كمثال على استخدام الأدلة الامتزازية عملية تقدير البروميدات فى وجود الايوسين ، وهى عملية سهلة التنفيذ .

توضع وزنة من البروميد تبلغ حوالى ٠,١ جم فى دورق المعايرة وتذاب بأقل كمية ممكنة من الماء ، ثم يضاف إليها ٨ ـ ١٢ نقطة من محلول الأيوسين . يعاير المزيج بمحلول من $AgNO_3$ تركيزه ٠,٠٥ ع . ويلاحظ بالقرب من نقطة التكافؤ أن $AgBr$ الغروى يترسب على شكل ندف بيضاء يتحول لونها عند نقطة التكافؤ إلى لون وردى . أما تعيين نقطة التكافؤ فى حالة الحجوم الكبيرة للمحلول المعاير (والتركيز الضئيل للأيون Ag^+) فيكون أصعب منه فى الحالة السابقة .

وأخيراً ، يحضر الدليل فى محلول كحولى (نسبة ٦٠٪) على أن يكون تركيزه ٠,١٪ .

جـ ـ المعايرة بالثيوسيانات (طريقة فولهارد)

بند ٥ ـ معلومات عامة . تحضير المحلول القياسى

إن التفاعل الأساسى فى طريقة المعايرة بالثيوسيانات هو التفاعل بين الأيونات Ag^+ والأيونات NCS^- :

$$Ag^+ + NCS^- \longrightarrow \downarrow AgNCS$$

ينتج من هذا التفاعل ثيوسيانات الفضة ، وهو راسب أبيض لا يذوب عمليا

فى الماء والأحماض ، وحاصل إذابته SP أقل منه عند كلوريد الفضة :
$SP_{AgNCS} = 1 \times 10^{-12}$ بينما $SP_{AgCl} = 1.7 \times 10^{-10}$.

تعتبر طريقة المعايرة بالثيوسيانات أفضل بكثير من المعايرة بالفضة وذلك لعدم ذوبانية الراسب AgNCS فى الأحماض . وتتجلى أهمية هذه المزية بنوع خاص عند تحليل السبائك الفضية التى نضطر أثناء التحليل إلى إذابتها فى الأحماض المركزة .

الدليل : تستعمل أيونات الحديديك كدليل فى هذه الطريقة . فهى تعطى بتفاعلها مع فائض من الأيونات NCS^- ثيوسيانات الحديد الذى يلون المحلول بلون أحمر دموى :

$$Fe^{3+} + 3NCS^- \rightleftharpoons Fe(NCS)_3$$

وأفضل دليل هنا هو شب (alum) الحديد الأمونيومى $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$ ، فهو أقل أملاح الحديديك تعرضا للحلمأة .

تؤدى حلمأة أملاح الحديد إلى تشكل أملاح الحديد القاعدية التى تكون محلولا غرويا أحمر اللون مما يقلل من حدة تغير لون الدليل . وتتحرر الأيونات H^+ أثناء الحلمأة ، فيصبح وسط المحلول عندئذ حمضيا . إذن ، فلإزاحة توازن هذا التفاعل فى الاتجاه العكسى يجب تحميض محلول ملح الحديد جيدا . وعليه يجب عند تحضير الدليل أن يرشح المحلول المائى المشبع من شب الحديد الأمونيومى ذى التركيز ٤٠٪ خلال مرشح مسامى ثم يضاف إلى الراشح العكر حمض النيتريك المركز وتستمر إضافة الحمض حتى يتوقف صفاء المحلول من جراء ذلك .

ولا تجوز إضافة فائض كبير من حمض النيتريك وذلك لأن هذا الحمض يعتبر مؤكسدا قويا فى المحاليل المركزة .

تحضير المحلول القياسى : يستخدم عادة محلول ثيوسيانات الأمونيوم NH_4NCS كمحلول قياسى فى طريقة المعايرة بالثيوسيانات . وتكون هذه المادة نقية إلى حد كاف إلا أنها على درجة عالية من الاسترطابية بحيث لا يمكن أن يحضر منها مباشرة محلول ذو تركيز دقيق . ولهذا يحضر أولا محلول ذو تركيز قريب من التركيز المطلوب ثم يعين عياره بواسطة محلول $AgNO_3$.

يتم التفاعل بين ثيوسيانات الأمونيوم ونترات الفضة حسب المعادلة التالية :

$$NH_4NCS + AgNO_3 \longrightarrow \downarrow AgNCS + NH_4NO_3$$

ينتج من ذلك أن مكافئ الثيوسيانات يساوى وزنها الجزيئى : $E_{NH_4NCS} = 76.12$. وتحسب اعتمادا على هذه القيمة الوزنة التقريبية من الثيوسيانات اللازمة لتحضير المحلول القياسى . وبالنظر إلى قلة التجارب التى يستخدم فيها هذا المحلول ، فان حجمه يمكن ألا يتجاوز ٥٠٠ ــ ٧٥٠ ملل .

إن محلول الثيوسيانات ثابت تماما ولا يتغير عياره أثناء حفظه فترة طويلة .

ولتعيين عيار محلول الثيوسيانات يستخدم محلول محضر ومعاير سلفا من نترات الفضة . ينقل محلول $AgNO_3$ بالماصة إلى دورق المعايرة حيث يعاير بمحلول الثيوسيانات فى وجود شب الحديد الأمونيومى (١ ملل من المحلول) . هذا ويجب ألا تجرى المعايرة بسرعة كبيرة .

وفى بداية المعايرة يظهر فى ذلك المكان من المحلول المدروس الذى تتساقط فيه نقاط محلول الثيوسيانات لون أحمر غامق يزول بعد خض المحلول . ويختفى هذا اللون تدريجيا عند متابعة إضافة الثيوسيانات . وأخيرا يتلون المحلول كله بعد الخض بلون برتقالى مصفر . وبعدئذ ينتظر حوالى دقيقة واحدة تضاف بعدها نقطة أخرى من محلول الثيوسيانات فيتلون المحلول كله من جراء ذلك بلون بنى محمر لا يزول . تنهى المعايرة عند هذا الحد ويقرأ الحجم المستهلك فى السحاحة ثم تحسب النتائج بالطريقة العادية .

بند ٦ ــ تقدير أيونات الكلوريد بطريقة المعايرة بالثيوسيانات

عندما تستخدم طريقة المعايرة بالفضة لتقدير الكلور (المعايرة المباشرة بمحلول نترات الفضة) يجب أن يكون وسط المحلول المدروس محايدا . وبما أن هذا الشرط لا يتحقق دوما لذا يلجأ غالبا إلى طريقة المعايرة بالثيوسيانات لتقدير الكلور مستخدمين عندئذ أسلوب المعايرة العكسية . فنى هذه الحالة ترسب أولا الأيونات

Cl^- بحجم معين من محلول نترات الفضة القياسى ثم يعاير الفائض من النترات بمحلول الثيوسيانات وأخيرا تحسب كمية $AgNO_3$ التى تفاعلت مع الأيونات Cl^-.

حساب الوزنة : تحسب أولا قيمة وزنة الكلوريد المدروس (عينات مختلفة من الكلوريدات التجارية للبوتاسيوم والصوديوم والأمونيوم أو مخاليط من هذه الكلوريدات) التى يجب أخذها كى نحصل بعد إذابتها على محلول ذى عيارية تماثل تقريبا عيارية كل من المحلول القياسى لنترات الفضة وثيوسيانات الأمونيوم. ويتم حساب الوزنة انطلاقا من الصيغة الكيميائية للمكون الأساسى فى العينة أو اعتمادا على نسبة الكلور التقريبية المعلومة فى العينة . هذا ويفضل أن يكون حجم الدورق المستخدم لهذا الغرض كبيرا (٥٠٠ أو ١٠٠٠ ملل) .

المعايرة دون فصل الراسب AgCl

يحرك المحلول جيدا وينقل منه بالماصة ٢٥ ملل إلى دورق المعايرة أو إلى كأس سعته لا تقل عن ٢٥٠ ملل . ويضاف بماصة ثانية إلى هذا الحجم المأخوذ من المحلول المدروس ٥٠ ملل من المحلول القياسى لنترات الفضة .

وإذا كان حجم الماصة البالغ ٥٠ ملل غير معين بدقة ، كان من الأفضل أخذ محلول $AgNO_3$ على دفعتين مستخدمين لهذا الغرض ماصة حجمها معين بدقة ويبلغ ٢٥ ملل .

يتكون من جراء اضافة نترات الفضة الى محلول الكلوريد المدروس راسب أبيض من كلوريد الفضة . ويبقى هذا الراسب فترة طويلة فى حالة غروية مما يؤدي إلى ارتكاب أخطاء فادحة أثناء المعايرة . ولهذا يضاف إلى المحلول ، بغية تخثير الراسب AgCl ، ١٠ ملل من محلول HNO_3 تركيزه حوالى ٦ ع . فيجتمع الراسب عندئذ بسرعة فى قعر الدورق . وبعد ذلك يضاف إلى الدورق ١٠٠ ملل من الماء المقطر ، ثم ١ ملل من محلول الدليل ، وتبدأ المعايرة بمحلول ثيوسيانات الأمونيوم .

يجب تحريك المحلول أثناء المعايرة حركة دائرية فقط وبحذر شديد كي لا ينتشر الراسب AgCl من جديد فى السائل ويعكره . وتنتهى المعايرة عندما يتلون المحلول المعاير كله بلون أحمر لا يزول بعد خضه بحذر خلال دقيقة واحدة . وبعد ذلك

يقرأ الحجم المستهلك فى السحاحة ويشرع فى عملية الحساب .

تفاعل الراسب AgCl مع الثيوسيانات : عندما يخض المحلول الأحمر الذى تمت معايرته بحيث ينتشر فيه الراسب ويعكره ، فإن اللون الأحمر يزول تدريجيا ولا يظهر من جديد إلا بعد إضافة نقطة أخرى من محلول الثيوسيانات . ويزول اللون مرة أخرى عند خض المحلول والراسب خضا شديدا . وهذا يدل على أن الراسب AgCl يتفاعل مع NH_4NCS

$$AgCl + NH_4NCS \longrightarrow AgNCS + NH_4Cl$$

أو بصورة أدق :

$$3AgCl + Fe(NCS)_3 \longrightarrow 3AgNCS + FeCl_3$$

وتعزى هذه الظاهرة إلى التباين فى ذوبانية كل من الراسبين AgCl و AgNCS . فثيوسيانات الفضة ($SP_{AgNCS} = 10^{-12}$) أقل ذوبانية من كلوريد الفضة ($SP_{AgCl} = 1.7 \times 10^{-10}$) ، ولهذا ينزاح التوازن من اليسار إلى اليمين .

حساب نتيجة التقدير : مثال . لتعيين نسبة KCl فى كلوريد البوتاسيوم التجارى ، أخذت وزنة منه قدرها ١,٥١٨٦ جم وأذيبت بالماء فى دورق حجمى سعته ٢٥٠ ملل ثم كمل حجم المحلول حتى علامة التدريج . عولج ٢٥ ملل من هذا المحلول بـ ٥٠ ملل من محلول $AgNO_3$ الذى يساوى معامل تصحيحه ٠,٩٨٤٠ بالنسبة الى ٠,١ ع . ولقد لزم لمعايرة الفائض من نترات الفضة ٢٦,٧٠ ملل من محلول الثيوسيانات الذى يساوى معامل تصحيحه ١,٠٨٠ بالنسبة إلى ٠,١ ع . احسب نسبة KCl فى هذه المادة .

يكون حساب نتائج التحليل المنفذة بطريقة المعايرة العكسية عند معرفة حجمى المحلولين القياسيين أسرع وأسهل فيما إذا جعل تركيز كل من المحلولين مساويا ١ ع وذلك بضرب حجميهما وعياريتيهما كما فى التناسب التالى :

$$\frac{50.00}{V_1} = \frac{1}{0.9840 \times 0.1}, \quad \frac{26.70}{V_2} = \frac{1}{1.0800 \times 0.1}$$

حيث V_1 و V_2 بالترتيب حجما محلولين من $AgNO_3$ و NH_4NCS يساوى تركيز كل منهما ١ ع تماما .

ومن هنا

$$V_1 = 50.00 \times 0.9840 \times 0.1 = 4.920 \text{ ml}$$

$$V_2 = 26.70 \times 1.0800 \times 0.1 = 2.883 \text{ ml}$$

و

$$(V_1 - V_2) = 2.037 \text{ ml}$$

وتساوى نسبة KCl (x) فى هذه المادة ($E_{KCl} = 74.55$) :

$$x = \frac{2.037 \times 74.55 \times 250 \times 100}{25 \times 1000 \times 1.5186} = 100.0$$

إن تحول المحاليل القياسية إلى محاليل تركيزها ١ ع يظهر بوضوح أن حاصل ضرب حجم المحلول فى عياريته ما هو إلا حجم محلول ذى تركيز يساوى تماما ١ ع ويحتوى على كمية من المادة تعادل تماما الكمية الموجودة فى الحجم المستهلك من المحلول القياسى .

وبما أنه يوجد ٠,٠٠١ مكافئ جرامى (أى مكافئ مليجرامى واحد) فى ١ ملل من محلول تركيزه ١ ع ، فان حاصل ضرب حجم هذا المحلول فى عياريته يدل على عدد المكافئات المليجرامية من المادة الموجود فى الحجم المعنى من المحلول ذى العيارية المذكورة .

ويجب أن يترك حاصل ضرب حجم المحلول فى عياريته مقدرا بأربعة أرقام معنوية دون الانزعاج من أن الرقم الرابع يدل على أجزاء من ألف من المليلتر .

ومن الطبيعى أنه عند إجراء مثل هذه الحسابات يمكن «تحويل» حجوم المحاليل إلى أية عيارية نشاء ، ولكن تحويلها إلى ١ ع يفضل على غيره ، نظرا لأن أحد حدود التناسب يصبح فى هذه الحالة مساويا الواحد الصحيح ، الأمر الذى يبسط عملية الحساب .

بند ٧ ـ تقدير الفضة بطريقة المعايرة بالثيوسيانات

يقدر فلز الفضة عادة فى سبائكه المختلفة مع النحاس . فإذا كانت كميته فى هذه السبائك ليست قليلة جدا ، كان بالإمكان استخدام طريقة المعايرة المباشرة بمحلول ثيوسيانات الأمونيوم .

طريقة العمل : تؤخذ وزنة من السبيكة المسحوقة وتذاب فى حمض النيتريك (كثافته ١,٢ جم/ سم^{٣}) أثناء التسخين اللطيف فى طبق تبخير (evaporating dish) من البورسلين . ويجب أن يغطى الطبق أثناء عملية الإذابة بزجاجة ساعة وذلك لتفادى ترذذ الحمض . يبخر المحلول الناتج على حمام مائى حتى الجفاف تقريبا ثم يخفف بالماء ، ويضاف إليه ٢ ـ ٣ ملل من حمض النيتريك ذى التركيز ٦ ع ، و ١ ملل من الدليل ، وبعد ذلك يعاير فى الطبق نفسه بمحلول ثيوسيانات الأمونيوم .

إن محاليل أملاح النحاس ملونة باللون الأزرق ، ولهذا يستعان بـ « الشاهد » بغية تعيين نقطة التكافؤ بدقة أكبر .

معايرة « الشاهد » : يسكب فى طبق تبخير ثان محلول نترات النحاس المخفف بالماء حتى يصبح لونه مماثلا للون المحلول المدروس . وبعدئذ يحمض هذا المحلول قليلا بحمض النيتريك ثم يخفف مرة أخرى بضعف حجمه من الماء وذلك لأن المحلول المدروس سيتخفف كذلك عند انتهاء المعايرة . وبعد ذلك تضاف إلى المحلول المحضر كمية من الدليل تعادل تماما الكمية المضافة منه إلى المحلول المدروس ، ثم يضاف محلول ثيوسيانات الأمونيوم القياسى من السحاحة حتى يتغير لون المحلول بوضوح ، فيشير الحجم المقروء على السحاحة إلى عدد المليلترات من محلول ثيوسيانات الأمونيوم اللازمة لتغير لون الدليل .

تجرى معايرة المحلول المدروس حتى ظهور لون مماثل تماما للون « الشاهد » ، ثم يطرح من حجم محلول ثيوسيانات الأمونيوم المستهلك فى المعايرة حجمه المصروف على تغيير لون « الشاهد » .

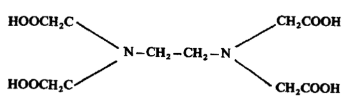
هذا ومن الممكن إجراء المعايرة فى دورق ينقل إليه كل ما يحتويه طبق التبخير بعد إذابة وزنة السبيكة . أما « الشاهد » فيحضر فى هذه الحالة فى دورق أيضا .

د ـ المعايرة بالمعقدات

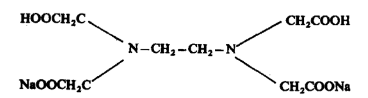
بند ٨ ـ أسس المعايرة بالمعقدات

بالإضافة إلى طرائق التحليل المذكورة أعلاه ، تستخدم على نطاق واسع فى مخابر المصانع ومخابر الأبحاث العلمية طرائق المعايرة بالمعقدات وتقوم هذه الطرائق على استخدام تفاعلات ينجم عنها تشكل مركبات معقدة من الكاتيونات والمعقدات .

تعريف المعقدات : المعقدات هى مشتقات الأحماض أمينو بولى الكربونيك . وأكثرها استعمالا أثيلين ثنائى أمين رباعى حمض الخليك (EDTA) :



ويستخدم عمليا الملح الصوديومى الثنائى الاستبدال لهذا الحمض ، وهو يعرف فى المراجع التحليلية تحت اسم المعقد III أو التريلون B . وتمثل صيغته البنيوية على الشكل التالى :

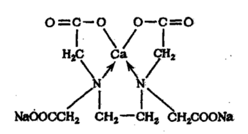


ويحتوى هذا المركب ، إلى جانب المجموعات الكربوكسيلية (COOH−) ، على النتروجين الأمينى ≡N أيضا . ولهذا فهو يعتبر فى آن واحد حمضا يستطيع إعطاء أملاح ذات كاتيونات مختلفة ، ومادة تستطيع تكوين المعقدات . ويتفاعل EDTA مع العديد من الكاتيونات مكونا ما يسمى بالأملاح المعقدة داخليا ، وهى أملاح ثابتة تذوب فى الماء ويشبه بناؤها بناء الملح المعقد لثنائى ميثيل جليوكسيمات النيكل (راجع الجزء الأول «التحليل الكيفى » ، الباب الرابع ، بند ٢٩) .

تتكون الأملاح المعقدة داخليا مع EDTA إما من جراء إبدال ذرات الهيدروجين الفعالة فى المجموعات الكربوكسيلية بأيونات الفلز المكون للمعقد والذى يتحد مع هذه المجموعات بواسطة التكافؤات الرئيسية ، أو من جراء التفاعل مع ذرات النتروجين القادرة على الارتباط مع الأيون المعنى للفلز المكون للمعقد وذلك بواسطة التكافؤ الثانى (التناسقى) .

إن أكثر خواص المعقدات أهمية واستخداما فى التحليل هى قدرتها على تكوين أملاح معقدة داخليا مع أيونات الفلزات القلوية الأرضية كالمغنسيوم والكالسيوم والباريوم التى من الصعب أو المستحيل ، كما هو معروف ، تحويلها إلى مركبات معقدة بوسائل أخرى .

ويمكن تمثيل بناء الملح المعقد داخليا للكالسيوم بالصيغة التالية :



حيث ترمز الخطوط إلى التكافؤات الرئيسية بينما يمثل السهمان التكافؤات الثانوية .

إن المعقدات المتكونة من اتحاد المعقدات مع غالبية كاتيونات الفلزات ثابتة جدا ولها pK_c (اللوغاريتم السالب لثابت عدم استقرار المعقد) تتراوح قيمته بين ٨ و ٢٦ (فى حالة EDTA) مما يؤمن ارتباطا كليا للفلز مع المعقد .

المعايرة بواسطة المعقدات : تستغل خواص المعقدات المذكورة أعلاه من أجل معايرة العديد من الكاتيونات والأنيونات حيث تطبق لهذا الغرض طريقتا المعايرة المباشرة والعكسية وغيرها .

طريقة المعايرة المباشرة . تجرى المعايرة بمحلول قياسى من EDTA عند قيمة معينة لـ pH . وتعين نقطة التكافؤ بواسطة أدلة كالمورکسید والكروم الحمضى الأسود والأريوكروم الأسود T وغيرها . وهذه الأدلة أصبغة عضوية تكون مع الكاتيونات مركبات معقدة ملونة (أدلة فلزية) .

يتفكك تدريجيا مثل هذا المركب المعقد الملون عند معايرته بالمعقد وذلك من جراء اتحاد الكاتيون مع المعقد وتكوين مركب جديد معقد داخليا وأكثر ثباتا . وعند نقطة التكافؤ يزول اللون الأولى للمركب المعقد المتكون من الدليل والكاتيون المدروس ويظهر اللون الخاص بالدليل الحر .

طريقة المعايرة العكسية . يضاف إلى المحلول المدروس حجم معلوم من المحلول القياسي لـ EDTA ثم يعاير الفائض منه بمحلول قياسي من ملح الزنك وذلك فى وجود الدليل ـ الفلز الذى يتفاعل مع أيونات الزنك .

أدلة المعايرة بالمعقدات : تكون بعض الأصبغة العضوية مع كاتيونات الفلزات معقدات ملونة ذات pK_c أقل بكثير أى أنها أقل ثباتا من المعقدات المتكونة مع المعقدات التى تحضر منها المحاليل القياسية فى هذه الطريقة . وتستخدم مثل هذه المركبات الملونة التى تكون مع أيونات الفلزات المدروسة معقدات ضعيفة الثبات كأدلة فى طريقة المعايرة بالمعقدات . ويختلف لون المركب المعقد للدليل عن لون الدليل الحر . ولهذا يتفكك المركب المعقد المؤلف من الدليل وكاتيون الفلز أثناء المعايرة ويصبح الدليل فى حالة حرة . عندئذ يتغير لون المحلول المدروس ، ويكون التغير واضحا على الأخص عند نقطة التكافؤ.ومن الممكن تمثيل هذا التحول على النحو التالى :

قبل المعايرة :

$$Kt^{2+} + 2HInd \longrightarrow KtInd_2 + 2H^+$$

عديم اللون   أزرق   أحمر

أثناء المعايرة وعند نقطة التكافؤ :

$$KtInd_2 + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons KtY^{2-} + 2HInd$$

أحمر   عديم اللون   عديم اللون   أزرق

يستخدم كدليل فى المعايرة بالمعقدات كل من الموركسيد والأريوكروم الأسود T (كروموجن خاص ET00) والكروم الحمضى الأزرق الغامق وغيرها .

الموركسيد $NH_4(C_8O_6H_5N_5)\cdot H_2O$: ملح أمونيومي لحمض البوربوريت (الحمض الأرجواني) . وهو مسحوق لونه أحمر غامق ، يذوب قليلا فى الماء ، ويكون محلوله ذو التركيز ٠,٠٥٪ ملونا بلون أحمر بنفسجي . ويشكل الموركسيد مع كاتيونات العديد من الفلزات معقدات غير ثابتة لونها أحمر أو أصفر .

إن المحلول المائى للموركسيد غير ثابت ، ولهذا يحضر عمليا مخلوط جاف منه مع NaCl بنسبة ١ : ١٠٠ . فمن هذا المخلوط تضاف إلى دورق المعايرة كمية قدرها ٢٠ ــ ٣٠ ملجم .

إن أنيون الموركسيد ملون بلون بنفسجي ، أما المعقد المؤلف منه ومن كاتيون الفلز ، فلونه أحمر .

الأريوكروم الأسود T : صبغة دى آزو ، تتمتع بخواص الدليل الحمضى القاعدى ، فلها نقطتا تحول الأولى عند $pH = 6.3$ حيث يتحول اللون من أحمر باهت إلى أزرق والثانية عند $pH = 11.5$ حيث ينقلب اللون الأزرق إلى برتقالى . أما الدليل نفسه ، فملون بلون أزرق ، بينما يكون معقده مع أيونات الفلز أحمر اللون . يذوب الأريوكروم الأسود T فى الكحول ، إلا أن محاليله هذه غير ثابتة ، ولهذا يفضل استخدام مخلوط جاف منه مع NaCl يحضر بنسبة ١ : ٢٠٠ .

الكروم الحمضي الأزرق الغامق $C_{16}H_{10}O_9N_2S_2Na_2$: صبغة عضوية . وهو يشبه من حيث الخواص ولون المعقدات الأريوكروم الأسود T ، إلا أنه أكثر حساسية . يذوب جيدا فى الكحول وبشكل محدود فى الماء . ومحاليله ثابتة مما يسمح باستخدامها فى العمل المخبرى دون اللجوء إلى المخاليط الجافة .

مزايا طريقة المعايرة بالمعقدات : لقد اتسعت إمكانيات التحليل الكيميائى بوجه عام والتحليل الحجمى بوجه خاص بعد إدخال المعقدات فى العمل التحليلى .

وكما أشرنا آنفاً ، فإن طرائق التحليل الحجمى تتميز ببساطتها وسرعتها ، الأمر الذى يلعب دوراً أساسياً أثناء العمل فى المخابر الصناعية . ولكن قبل إدخال المعقدات كان بالإمكان تقدير عدد محدود فقط من الفزات بطرائق التحليل الحجمى ، بينما تساعد المعقدات على تقدير كل الفلزات تقريباً بالطرائق الحجمية .

فالـ EDTA وحده يشكل معقدات مع ٤٤ كاتيونا لا تتعين من بينها عادة بهذه الطريقة فقط Ag^{+} و Hg^{2+} و Ba^{2+} وكاتيونات الفلزات القلوية (أما الزئبق فيمكن أن يقدر بطريقة المعايرة العكسية) .

وتتلخص المزية الرئيسية للمعقدات فى أنها تتيح فى عدد من الحالات إمكانية معايرة الكاتيونات فى وجود كاتيونات أخرى دون اللجوء إلى فصلها مسبقاً عن بعضها البعض .

والمعقدات ، باعتبارها أحماضاً أو أملاحاً لهذه الأحماض ، تتفاعل مع الكاتيونات ، بغض النظر عن درجة أكسدتها ، مكونة أيونات الهيدروجين . مثال ذلك :

$$Ca^{2+} + H_2Y^{2-} \longrightarrow CaY^{2-} + 2H^{+}$$

ولهذا يمكن إجراء المعايرة بالمعقدات حسب طريقة التعادل مستخدمين لهذا الغرض أدلة حمضية ـ قاعدية .

يمكن بطريقة المعقدات تقدير ليس فقط الكاتيونات وإنما الأنيونات أيضاً . فمثلاً ، يمكن أن يرسب أيون الفوسفات فى المحلول المدروس بواسطة ملح المغنسيوم ثم يفصل الراسب ويذاب . وبعدها يعاير المغنسيوم فى المحلول الناتج بمحلول قياسى من المعقد .

وبالرغم من الطابع العام لطريقة المعقدات ، إلا أنها تتميز بعدد من الخصائص التكنيكية ، التى لا يمكن إتقانها إلا بعد تمرين متواصل دؤوب . ومن الأفضل أن يتم تعيين عيار المحاليل القياسية فى هذه الطريقة بواسطة مركبات نقية كيميائياً من المادة المدروسة أو بواسطة عينات قياسية ذات تركيب معلوم بدقة وقريب من تركيب المادة المدروسة . وفى بعض الحالات يستحسن ، بعد إجراء تحليل أولى ، أن تحضر عينة قياسية من مواد نقية كيميائياً تضاف إليها بعض الشوائب المرافقة عادة لها ثم يعين بواسطة هذه العينة عيار المحلول القياسى للمعقدات مع التقيد تقيداً تاماً بتطابق الشروط أثناء العمل .

تشترط طريقة المعقدات وجوب توفر نقاوة عالية فى الكواشف المستخدمة والماء الذى يفضل أن يكون مقطراً مرتين فى جهاز من الزجاج المقاوم للمواد الكيميائية .

تتعدى فوائد الخواص التحليلية للمعقدات مجال استخدامها فى التحليل الحجمى . فهى تسهل إجراء العديد من التقديرات فى التحليل الوزنى أيضاً نظراً لأنها تستطيع ربط الأيونات المعيقة للعمل فى معقدات لا تتفكك عملياً ، فتوفر على المحلل الكيميائى عملية فصل هذه الأيونات بالترسيب .

وفى ختام هذا العرض حول الخواص التحليلية للمعقدات تجدر الإشارة إلى أن هذه المعقدات تستخدم أيضاً فى طرائق التحليل الكيميائية الفيزيائية كالطريقة الضوئية والبوتنشيومترية والبولاروجرافية وغيرها .

بند ٩ ـ تحضير المحلول القياسى من EDTA وتعيين عياره

EDTA مسحوق من بلورات صغيرة أبيض اللون ، يذوب جيداً فى الماء . صيغته الكيميائية هى $Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2 \cdot 2H_2O$ ووزنه الجزيئى ٣٧٢,٢٥ ويساوى وزنه المكافئ ٣٧٢,٢٤ : ٢ = ١٨٦,١٢ . وهو يفقد ماء التبلور بعد تجفيفه حتى ثبات كتلته فى خزانة التجفيف عند الدرجة ١٢٠ ـ ١٤٠°م .

الوزن الجزيئى لـ $Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2$: ٣٣٦,٢٢ والوزن المكافئ ٣٣٦,٢١ : ٢ = ١٦٨,١٠ .

إن التركيب الكيميائى لهذه المادة اللامائية ثابت إلى حد كاف ، وهو يصلح لتحضير محلول قياسى عن طريق إذابة وزنة دقيقة منه . وتستخدم كربونات الكالسيوم أو كبريتات المغنسيوم أو أكسيد الزنك أو فلز الزنك لتعيين عيار EDTA بشرط أن تكون جميعها نقية كيميائيًا . وأحيانًا يعين عيار محلول EDTA بواسطة عينات نقية كيميائيًا من المادة المدروسة وفى وجود دليل واحد .

محلول EDTA : تحسب وزنة EDTA اللازمة لتحضير الحجم المطلوب (١٠٠٠ ملل عادة) من محلول تركيزه ٠,١ أو ٠,٠٥ ع ، وتوزن بدقة تصل إلى ٠,١ جم ثم تذاب فى ٥٠٠ ملل من ماء مقطر مرتين . يرشح المحلول فى دورق حجمى سعته ١ لتر ثم يخفف بماء مقطر مرتين حتى علامة التدريج ويخض المحلول جيداً .

تعيين عيار EDTA : تؤخذ وزنة من ZnO النقى كيميائياً ، أو فلز الزنك النقى كيميائياً ، محسوبة على أساس ٢٥٠ ملل من المحلول وتذاب فى دورق حجمى بعدة مليلترات من حمض الهيدروكلوريك أو الكبريتيك النقى كيميائياً ثم يكمل الحجم بماء مقطر مرتين حتى علامة التدريج ويحرك المزيج جيداً . ينقل إلى دورق مخروطى حجم معين من المحلول المحضر حيث يعادل بمحلول النشادر ثم يضاف إليه ١٠ ـ ٢٥ ملل من المحلول النشادرى المنظم ويخفف بماء مقطر مرتين حتى الحجم ١٠٠ ملل . يعاير EDTA ببطء فى وجود دليل مناسب (الأريوكروم الأسود T مثلاً) حتى يتحول اللون من أحمر إلى أزرق .

يعين عيار محلول الـ EDTA بفيكسانال ملح المغنسيوم أيضاً (محلول من كبريتات المغنسيوم تركيزه ٠,٠١ أو ٠,٠٥ ع) . وبناء على النتائج التى تعطيها ثلاث معايرات متطابقة ، يحسب كل من T و *N* و *K* لمحلول EDTA .

بند ١٠ ـ تقدير أيونات المغنسيوم فى محلول الاختبار
(اختبار عيار محلول EDTA)

يتم هذا التقدير بعد الانتهاء من العمل السابق مباشرة وتستخدم فيه المحاليل السابقة مع التقيد التام بالشروط الواردة آنئذ . ولتسهيل تعيين نقطة التكافؤ يضاف إلى أحد المحاليل ، التى تمت معايرتها أثناء تعيين عيار محلول EDTA ، قليل من ملح المغنسيوم ويستخدم المحلول الناتج «كشاهد» . تنهى المعايرة عندما يصبح لون المحلول المدروس مختلفاً عن لون «الشاهد» . وفى حال عدم التأكد من ذلك ، يسجل الحجم المقروء على السحاحة ثم تضاف نقطتان إلى المحلول ، فإذا لم يتغير لونه بعد ذلك وجب اعتماد الحجم الأولى فى عملية الحساب .

بند ١١ ـ تقدير الزنك فى مادة تجارية

تذاب وزنة من عينة كبريتات الزنك التجارية (أو أى ملح آخر للزنك) ثم يكمل الحجم بالماء المقطر حتى علامة التدريج . وتجرى عملية الإذابة فى كأس

أو طبق من البورسلين عندما يستخدم حمض ما كمذيب . يعادل المحلول الناتج بمحلول النشادر ثم ينقل بأكمله إلى دورق حجمى حيث يكمل الحجم حتى علامة التدريج .

تجرى المعايرة كما هو مبين أعلاه .

وتكون النتائج أفضل من غيرها عندما يستخدم فى المعايرة محلول قياسى من EDTA تم تعيين عياره بواسطة فلز الزنك (المنقى خصيصاً لأغراض التحليل) .

وبالرغم من أن النشادر يكون مع الزنك معقداً من النشادرات ، إلا أن هذا لن يؤثر على دقة التقدير ، نظراً لأن pK_c النشادرات يساوى ١٠,٦ فى حين أن pK_c المعقد المتكون من EDTA يساوى ١٦,٥ وهذا يعنى أن الزنك يتعاير بأكمله أثناء المعايرة بـ EDTA .

بند ١٢ ـ تقدير القساوة الكلية للماء (عسر الماء hardness of water)

يكون الماء الصناعى (المستخدم فى المصانع) قاسياً (عسراً) عندما يحتوى على بيكربونات (تتفكك أثناء الغليان) وكربونات الكالسيوم والمغنسيوم وبعض الأملاح الأخرى لهذين الفلزين . ويميز بين نوعين من القساوة : القساوة المؤقتة ، وسببها وجود البيكربونات . والقساوة الدائمة وتعود إلى وجود الكربونات. ويطلق اسم القساوة الكلية على مجموع كمية الأملاح المنحلة فى الماء . ويعبر عن قساوة الماء بالمكافىء المليجرامى/لتر.

ويتلخص تقدير قساوة الماء بواسطة المعقدات فى معايرة أملاح Ca^{2+} و Mg^{2+} بمحلول قياسى من الـ EDTA لا يجوز أن يتعدى تركيزه ٠,٠٥ ع .

طريقة العمل : تؤخذ من أجل المعايرة كميات مختلفة من الماء المراد تقدير قساوته . فعندما تكون القساوة قليلة (أقل من ٥ مكافئ مليجرامى/لتر) يؤخذ ١٠٠ ملل من الماء . ويؤخذ ٢٥ ـ ٥٠ ملل عندما تكون القساوة متوسطة (من ٥ إلى ٢٠ مكافئ مليجرامى/لتر) و ١٠ ملل عند كون القساوة عالية (أكثر من ٢٠ مكافئ مليجرامى/لتر) .

ينقل الحجم اللازم من عينة الماء إلى دورق للمعايرة سعته ٢٥٠ ملل ويضاف إليه ٥ ملل من المحلول المنظم وكمية من الدليل تعادل الكمية المستخدمة لدى تعيين العيار. يكمل الحجم بالماء المقطر حتى يصبح الحجم الكلى مساوياً ١٠٠ ملل. يسخن المحلول ويعاير ببطء بمحلول قياسى من EDTA مع استخدام محلول الشاهد للمقارنة .

وعندما تكون العينة خالية تماماً من أملاح المغنسيوم (وهذا ما يصادف فى حالات نادرة) فإن تغير لون الدليل لن يكون واضحاً . عندئذ ينفذ العمل كله فى وجود الموركسيد . ومن الممكن إجراء المعايرة فى وجود الأريوكروم الأسود T بشرط أن تضاف إلى المحلول المدروس كمية قليلة ومعلومة بدقة من ملح المغنسيوم . وتؤخذ هذه الكمية بعين الاعتبار أثناء حساب نتيجة التقدير بالطريقة العادية .

هذا وتحسب عيارية أملاح القساوة فى المحلول المدروس (بالمكافئ الجرامى/لتر) (N_1) من العلاقة التالية :

$$N_1 = \frac{VN}{V_1}$$

حيث N و V عيارية (مكافئ جرامى/لتر) وحجم (ملل) المحلول القياسى من EDTA ،

V_1 ـ حجم العينة المدروسة مقدراً بالمليلتر .

وأخيراً تحول العيارية الناتجة ، أى عدد المكافئات الجرامية/لتر ، إلى مكافئ مليجرامى/لتر ، وذلك بضرب قيمة العيارية فى ١٠٠٠ .

الباب السادس

الطرائق الفيزيائية والكيميائية الفيزيائية المستخدمة في التحليل الكمى

كما ذكرنا آنفا (راجع الجزء الأول «التحليل الكيفى» ، الباب العاشر) تستخدم على نطاق واسع فى مجالات العلم والصناعة والتكنيك طرائق تحليل فيزيائية وكيميائية فيزيائية (آلية) . وتعطى هذه الطرائق فى حال جمعها مع طرائق التحليل الكيميائية نتائج أكثر دقة وحساسية وانتقائية . وتزداد حساسية طرائق التحليل الكيميائية والآلية أكثر فأكثر عندما يتم مسبقا تركيز المواد المدروسة فيها .

وتحتل هذه الطرائق الجديدة فى التحليل مكانة خاصة عند دراسة المواد ذات النقاوة العالية (فى مجال الطاقة الذرية وصناعة الأجهزة الألكترونية وأشباه الموصلات واللازر وفى صناعة أنواع خاصة من السبائك وإنتاج الكواشف النقية كيميائيا وغيرها) .

وتزداد مكانة هذه الطرائق نظرا لأن الخطط الهادفة إلى مكننة وأتمتة مجمل العمليات الصناعية لا يمكن تحقيقها دون إيجاد نظام مناسب للمراقبة الأوتوماتية على جميع مراحل العمليات التكنولوجية بشرط أن تستخدم فى هذا النظام الآلات الحاسبة الألكترونية .

وبما أن قضايا التحليل الكيميائى تحل سواء بالطرائق الفيزيائية والكيميائية الفيزيائية أو الكيميائية البحتة ، لذا يفرد باب خاص لهذه الطرائق فى الكيمياء التحليلية .

وسنكتفى فى هذا الباب بعرض معلومات عامة حول بعض طرائق التحليل الكيميائية الفيزيائية . فهناك كتب خاصة تتضمن دراسة مفصلة لهذه الطرائق .

أ ـ تصنيف طرائق التحليل الفيزيائية والكيميائية الفيزيائية

بند ١ ـ خصائص طرائق التحليل الفيزيائية والكيميائية الفيزيائية

تتيح الطريقتان الوزنية والحجمية فى التحليل الكيميائى إمكانية تعيين التركيب الكمى لمختلف المواد . بيد أن التعيين بهاتين الطريقتين يلاقى أحيانا صعوبات كبيرة تنشأ بصورة أساسية فى الحالات التى يتطلب فيها التحليل فصل المكون المدروس مسبقا من الشوائب أو المكونات الأخرى الموجودة معه أو عندما تحتوى المادة المدروسة على آثار فقط من المكون المراد تعيينه . ويصعب كثيرا فصل المواد كل على حدة من المخاليط المعقدة جدا أو المخاليط التى تتمتع مكوناتها بخواص متشابهة . وفى بعض الحالات تكون كمية المكون المراد تعيينه ضئيلة جدا فى المادة المدروسة لدرجة أن فصله منها بالطرائق الكيميائية أمر مستحيل عمليا .

ومن عيوب طرائق التحليل الكيميائية كون حساسيتها قليلة ، بالرغم من أن دقة القياس فيها كبيرة نسبيا .

وأخيرا ، فان التحليل بالطرائق الحجمية وبالطريقة الكيميائية الوزنية خاصة يستغرق ، بوجه عام ، وقتا طويلا ، علما بأن سرعة إجراء التحليل تلعب فى أغلب الأحيان دورا حاسما فى المجالات الصناعية .

تتميز طرائق التحليل الفيزيائية والكيميائية الفيزيائية بانتقائية كبيرة وحساسية عالية وسرعة فى تنفيذ القياسات التحليلية . فالتحليل بهذه الطرائق لا يستغرق سوى دقائق معدودات .

لا يجوز الخلط بين التحليل الكيميائى الفيزيائى حسب طريقة ن . كورناكوف وطرائق التحليل الكمى الفيزيائية والكيميائية الفيزيائية القائمة على التغيرات التى تطرأ على الخواص الفيزيائية للجملة المدروسة من جراء تفاعلات كيميائية معينة . ويعتمد على التحليل الكيميائى الفيزيائى فى دراسة الخواص الفيزيائية للجمل المختلفة تبعا لتركيبها .

تقسم طرائق التحليل الفيزيائية والكيميائية الفيزيائية إلى المجموعات التالية :

١ ـ طرائق التحليل الكيميائية الكهربائية ، وتعتمد على الخواص الكيميائية الكهربائية للمواد المدروسة .

٢ ـ طرائق التحليل الطيفى ، وتعتمد على الخواص الضوئية للمركبات المدروسة .

٣ ـ طرائق التحليل الكروماتوجرافية ، وتقوم على استخدام ظواهر الامتزاز الانتقائى .

٤ ـ طرائق التحليل الإشعاعية ، وتقوم على قياس إشعاع العنصر المعنى .

٥ ـ طرائق التحليل الطيفى الكتلوى وتعتمد على قياس كتل الذرات والجزيئات والشقوق المتأينة .

بند ٢ ـ طرائق التحليل الكيميائية الكهربائية

تنسب إلى مجموعة طرائق التحليل الكيميائية الكهربائية :

١ ـ طريقة التحليل الوزنى الكهربائى (electrogravimetric analysis)

٢ ـ طريقة التحليل التوصيلى (conductometric analysis)

٣ ـ طريقة التحليل الجهدية (البوتنشيومترية potentiometric analysis)

٤ ـ طريقة التحليل القطبية (البولاروجرافية polarographic analysis)

وغيرها .

إن الطريقة الأولى من بين هذه الطرائق طريقة وزنية . أما الطرائق الأخرى (من الثانية حتى الرابعة) فهى طرائق حجمية .

طريقة التحليل الوزنى الكهربائى

وصف الطريقة : تقوم طريقة التحليل الكهربائى الوزنى على القياس الدقيق لكتلة المادة المراد تقديرها أو مكوناتها التى تتحرر فى حالة نقية كيميائيا على الألكترودين المغمورين فى المحلول المدروس وذلك عند مرور تيار كهربائى ثابت فى هذا المحلول . وقد تتحرر الفلزات (Cu مثلا) على الألكترودات (الأقطاب

الكهربائية) وقد تتشكل عليها أكاسيد (PbO_2 مثلا) أو أملاح ضعيفة الذوبان (AgCl مثلا) .

يسمى تفكك المادة تحت تأثير التيار الكهربائى بالتحليل الكهربائى (electrolysis) . فنى عملية التحليل الكهربائى تتجه الأيونات المشحونة بشحنة موجبة (الكاتيونات) نحو الألكترود (القطب) السالب (الكاثود) حيث تأخذ منه الألكترونات وتختزل إلى فلزات . وعندها تتحول أيونات الهيدروجين الموجودة فى المحلول الى هيدروجين حر . أما الأيونات ذات الشحنة الموجبة (الأنيونات) ، فتتجه نحو الألكترود الموجب (الأنود) حيث تتخلى له عن ألكتروناتها وتتأكسد . وعندها يتكون من أيونات الهيدروكسيل الموجودة فى المحلول الأكسيجين الذى ينطلق على شكل غاز ، وتتجمع الأيونات H^+ حول الأنود .

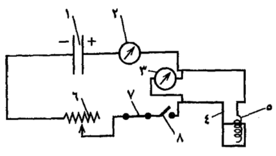
توزن المادة المتكونة أثناء التحليل الكهربائى (فلز ، أكسيد ، ملح) ثم تحسب ، بناء على الكتلة الناتجة ، كميتها فى المحلول المدروس .

وهناك طريقتان فى التحليل الكهربائى الوزنى . فنى الطريقة الأولى الأكثر انتشارا ، والتى تسمى أصلا بالطريقة الكهربائية الوزنية ، يتم تحرر المواد على الألكترودات من جراء تيار ثابت يأتى من مصدر خارجى (كالمركم والمقوم وما شابه ذلك) . وفى الطريقة الثانية ينشأ التيار الثابت لدى غمس ما يسمى بالمزدوجة الجلفانية فى المحلول المدروس .وهنا لا تحتاج العملية إلى مصدر خارجى للتيار . وتسمى هذه الطريقة بطريقة التحليل الكهربائى الداخلى .

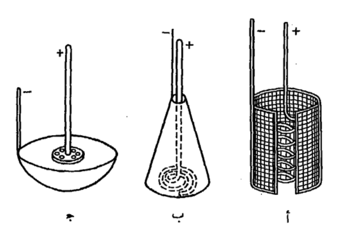
كما أن هناك طريقة فى التحليل الكهربائى يستعمل فيها كاثود من الزئبق .

مزايا طريقة التحليل الكهربائى الوزنى : تستخدم هذه الطريقة على نطاق واسع فى المجالات التحليلية وبخاصة عند دراسة الفلزات اللاحديدية وسبائكها . وهى بسيطة جدا ومريحة ودقيقة إلى حد كاف . وتنفذ القياسات الكهربائية الوزنية بسرعة كبيرة نسبيا . أما المزية الخاصة لهذه الطريقة ، فهى أنها لا تحتاج إلى إضافة مواد غريبة إلى المحلول المدروس ، كما هو الحال فى التحليل الوزنى العادى .

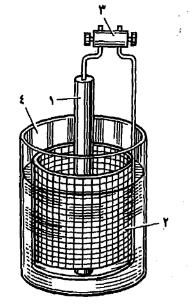
وبما أن كل عنصر يترسب ألكتروليتيا عند جهد معين يسمى بجهد التفكك ،



شكل ٨٣ . مخطط جهاز التحليل الكهربائى : ١ ـ مصدر التيار المستمر ، ٢ ـ أمبيرمتر ، ٣ ـ فلطمتر ، ٤ ـ كاثود ، ٥ ـ أنود ، ٦ ـ مقاومة متغيرة ، ٧ ـ واق ، ٨ ـ مفتاح



شكل ٨٤ .أنواع الالكترودات المستخدمة فى التحليل الوزنى الكهربائى : أ ـ كاثود شبكى وأنود لولبى ، ب ـ كاثود مخروطى وأنود لولبى ، جـ ـ كاثود على شكل كأس وأنود على شكل قرص



شكل ٨٥ . جهاز للتحليل الكهربائى الداخلى :

١ ـ أنود ، ٢ ـ كاثود ، ٣ ـ ماسك ، ٤ ـ كأس

لذا يمكن فصل العديد من العناصر ألكتروليتيا عن طريق اختيار جهد ألكترودى مناسب والتحكم به .

فنرى ، مثلا ، عند إمرار تيار فى محلول من حمض النيتريك أو حمض الكبريتيك يحتوى على أيونات من النحاس والكادميوم متساوية التركيز ، أن أيونات النحاس تختزل بسهولة أكثر ($E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0.3448$ V) منها عند أيونات الكادميوم ($E^0_{Cd^{2+}/Cd} = -0.4020$ V) . وإذا حافظنا أثناء التحليل الكهربائى على جهد ثابت للكاثود يساوى ٢ فلط عندما تساوى شدة التيار ٠,٥ أمبير ، فان النحاس فقط هو الذى يتحرر ألكتروليتيا بينما تبقى أيونات الكادميوم فى المحلول .

ويمكن ، باستخدام الترسيب الألكتروليتى ، عزل الشوائب الغريبة عن المكونات الرئيسية للمخلوط المدروس . ولا نحتاج أثناء التحليل الكهربائى إلى ترشيح الراسب المتكون .

ويمثل الشكل ٨٣ مخطط جهاز التحليل الكهربائى .

الألكترودات : تستخدم عادة ألكترودات من البلاتين فى القياسات الوزنية الكهربائية . وفى أغلب الحالات تصنع الألكترودات على شكل أسطوانات شبكية توضع داخل بعضها البعض . وأحيانا يستعمل كاثود شبكى وأنود لولبى الشكل ، كما تستعمل أنواع أخرى من الألكترودات أيضا (شكل ٨٤) .

ولما كانت الألكترودات البلاتينية غالية الثمن ، لذا يستعاض عنها أحيانا بألكترودات من التنجستن أو الفضة أو النيكل أو الجرافيت . كما تستخدم كاثودات من الفولاذ السبائكى وأنودات من الرصاص أو الحديد أو النيكل .

طريقة التحليل الكهربائى الداخلى : تقوم طريقة التحليل الكهربائى الداخلى على استخدام تيار كهربائى ينشأ عندما يغمس فى المحلول المدروس ألكترودان (شكل ٨٥) يؤلفان خلية جلفانية كالزنك والبلاتين مثلا .

تتألف الخلية الجلفانية من ألكترودين مرتبطين بسلك معدنى ويختلفان فى قيمة الجهد الألكترودى القياسى لكل منهما . فكلما ازداد الفرق بين الجهدين الألكتروديين للفلزين المكونين للخلية الجلفانية ، ازدادت القوة الدافعة الكهربائية للخلية المعنية .

يصنع الكاثود المستخدم فى طريقة التحليل الكهربائى من فلز خاملى (لا يتفاعل مع المحلول المدروس) ذى جهد موجب كهربائيا . وغالبا ما يستخدم البلاتين لهذا الغرض . أما الأنود فيصنع من فلزات يكون جهدها فى محلول المادة المدروسة أقل (أكثر سلبية) من جهد الفلز المراد تقديره . فمثلا ، تستخدم عند تقدير النحاس المزدوجة Zn | Pt نظرا لأن $E_{Pt} > E_{Cu} > E_{Zn}$.

ولقد اقترح تعبير التحليل الكهربائى الداخلى ليطلق على عمليات الترسيب الكهربائى التى لا تحدث من جراء تيار كهربائى خارجى ، وإنما تحدث على حساب القوة الدافعة الكهربائية التى تنشأ «داخل» الجملة نفسها .

فعندما تغمس فى محلول ملح الفلز المدروس صفيحتان (ألكترودان) إحداهما من البلاتين والأخرى من فلز ما ذى كهربائية سلبية أكبر منها عند الفلز المدروس ، وتوصل هاتان الصفيحتان خارج المحلول بسلك معدنى ناقل ، فإننا نلاحظ مرور تيار كهربائى فى هذه السلسلة . عندئذ تتفرغ أيونات الفلز الموجودة فى المحلول من شحنتها على الكاثود (البلاتين) مكونة راسبا من هذا الفلز . وتبدأ العملية بتحرر الفلز الذى يتمتع بين الفلزات الموجودة فى المحلول بأكبر كهربائية موجبة .

وفى حال وجود كاتيونات لعدة فلزات فى المحلول فإننا نستطيع ، باختيار أنودات مناسبة (من الألومنيوم أو الزنك أو الكادميوم أو الحديد أو الرصاص) ، أن نفصل تباعا كل فلز على حدة . تطبق طريقة التحليل الكهربائى الداخلى بصورة رئيسية فى تحليل الفلزات اللاحديدية حيث يستعان بها غالبا من أجل تقدير الكميات الضئيلة من الشوائب الغريبة الموجودة فى هذه الفلزات .

طرائق التحليل الكيميائية الكهربائية الحجمية

وصف طرائق التحليل الكيميائية الكهربائية الحجمية : تقوم طرائق التحليل هذه على قياس حجم الكاشف ذى التركيز المعلوم واللازم للتفاعل مع الكمية المعنية من المادة المدروسة .

تجرى المعايرة هنا كالمعتاد أى بواسطة السحاحة . أما نقطة التكافؤ فلا تتعين فى هذه الطرائق بمراقبة تغير لون الأدلة وإنما تستخدم لهذا الغرض أجهزة بصرية

أوتوماتية أو نصف أوتوماتية تقاس بواسطتها الخواص الكيميائية الكهربائية للجملة المعنية (كالموصلية الكهربائية ، وجهد الألكترود المغمور فى المحلول المدروس ، وكمية الكهرباء المستهلكة فى التحليل الكهربائى لكمية معينة من المادة وغيرها) .

طريقة التحليل التوصيلية : تعتمد هذه الطريقة على قياس الموصلية الكهربائية للمحاليل والتى تتغير بنتيجة التفاعلات الكيميائية .

تتعلق الموصلية الكهربائية للمحلول بكل من طبيعة الألكتروليت ودرجة حرارته وتركيز المادة المذابة . وتعزى الموصلية الكهربائية فى المحاليل المخففة إلى حركة الكاتيونات والأنيونات التى تختلف فى حركيتها .

تزداد الموصلية الكهربائية بارتفاع درجة الحرارة نظرا لتزايد حركية الأيونات عندئذ . وتتعلق الموصلية الكهربائية لمحلول الألكتروليت عند درجة حرارة معينة بتركيز هذا المحلول : فهى تزداد ، بوجه عام ، كلما ارتفع التركيز . إذن تعبر الموصلية الكهربائية للمحلول المعنى عن تركيز المادة المذابة ، وهى تتوقف على حركية الأيونات .

وفى أبسط حالات التقدير الكمى التوصيلى ، حيث يوجد فى المحلول ألكتروليت واحد فقط ، يرسم مخطط بيانى لعلاقة الموصلية الكهربائية لمحلول المادة المدروسة بتركيز هذا المحلول . فبعد تعيين الموصلية الكهربائية للمحلول المدروس ، نحصل من المخطط البيانى على تركيز المادة المعنية .

وهكذا ، تتغير الموصلية الكهربائية لماء الباريت baryta water تغيرا طرديا مع كمية $Ba(OH)_2$ فى المحلول . ويعبر عن هذه العلاقة بيانيا بخط مستقيم . فلحساب كمية $Ba(OH)_2$ فى ماء الباريت المجهول التركيز يجب تعيين الموصلية الكهربائية لهذا الماء ثم نجد على منحنى المعايرة (calibration curve) تركيز $Ba(OH)_2$ الموافق لقيمة هذه الموصلية . وإذا مررنا خلال محلول من $Ba(OH)_2$ ذى موصلية كهربائية معلومة حجما معينا من غاز يحتوى على ثانى أكسيد الكربون ، فإن CO_2 يتفاعل عندئذ مع $Ba(OH)_2$:

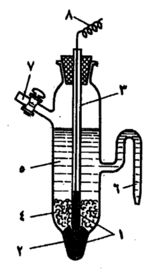
$$Ba(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow BaCO_3 + H_2O$$

... نقص كمية $Ba(OH)_2$ فى المحلول وتنخفض الموصلية الكهربائية لماء الباريت أيضا . فإذا قسنا الموصلية الكهربائية لماء الباريت بعد امتصاصه لـ CO_2 استطعنا تعيين مقدار انخفاض تركيز $Ba(OH)_2$ فى المحلول . ومن الفرق بين تركيزى $Ba(OH)_2$ فى ماء الباريت نحسب بسهولة كمية CO_2 الممتص وبالتالى كميته فى الغاز المدروس . وهكذا تعين ، مثلا ، كمية CO_2 فى مزيج النتروجين والهيدروجين الذى يصل إلى أبراج تخليق النشادر .

وتتجلى أهمية قياس الموصلية الكهربائية بصورة خاصة فى التحليل الحجمى عند تعيين نقطة التكافؤ أثناء المعايرة (راجع البند ٥) .

طريقة التحليل الجهدية : تقوم هذه الطريقة على قياس جهد الألكترود المغمور فى المحلول . وتتعلق قيمة الجهد بتركيز الأيونات الموافقة فى المحلول . فمثلا ، يتغير جهد الألكترود المصنوع من الفضة والمغمور فى محلول ملح الفضة بتغير تركيز الأيونات Ag^+ فى المحلول . ولهذا فاننا نستطيع بعد قياس جهد الألكترود المغمور فى محلول ملح ما ذى تركيز مجهول ، تعيين كمية الأيونات الموافقة فى المحلول .

ويسمى الألكترود الذى يستنتج من قيمة جهده تركيز الأيونات المدروسة فى المحلول بالألكترود الدليلى .



شكل ٨٦ . الالكترود الكالوملى :

١ ـ زئبق ، ٢ ـ سلك تلامس من البلاتين ، ٣ ـ أنبوبة زجاجية ، ٤ ـ معجون من الكالومل وبلورات KCl ، ٥ ـ محلول مشبع من KCl ، ٦ ـ مثعب ، ٧ ـ أنبوب جانبي ، ٨ ـ سلك نحاسى لوصل الالكترود بالشبكة الكهربائية

يعين جهد الألكترود الدليلى بمقارنته بجهد ألكترود آخر اتفق على تسميته بألكترود المقارنة ، الذى يجب أن يبقى جهده ثابتا عند تغير تركيز الأيونات المدروسة. هذا ويستخدم الألكترود الهيدروجينى القياسى (راجع الجزء الأول ، الباب الرابع ، بند ١٤) ، بمثابة ألكترود مقارنة .

وعمليا يستخدم الألكترود الكالوملى calomel electrode (شكل ٨٦) بدلا من الألكترود الهيدروجينى كألكترود مقارنة ذى جهد معلوم . أما جهد الألكترود الكالوملى الحاوى على محلول مشبع من KCl عند الدرجة ٢٠° م ، فيساوى ٠,٢٤٩٠ فلط .

طريقة التحليل البولاروجرافية : تستغل فى هذه الطريقة ظاهرة الاستقطاب التركزى التى تنشأ على ألكترود ذى سطح صغير وذلك عند مرور تيار كهربائى خلال محاليل الألكتروليتات . ويتم التحليل الكهربائى عندئذ بواسطة ألكترودين مغمورين فى محلول المادة المدروسة : أحدهما صغير (مستقطب) والآخر كبير (غير مستقطب) .

يرتفع منحنى شدة التيار أثناء التحليل الكهربائى ارتفاعا حادا نحو الأعلى مكونا ما يسمى بالموجة البولاروجرافية . ويمكن استنتاج التركيب الكمى للألكتروليت انطلاقا من الجهد الذى تزداد عنده شدة التيار. أما ارتفاع الموجة البولاروجرافية ، فيدل على تركيز الأيون المراد تقديره .

يتطلب التحليل البولاروجرافى حجما صغيرا من المحلول المدروس (يبلغ أحيانا ٠,١ — ٠,٠٢ ملل) ، وهو يستغرق ٢ — ٥ دقائق . وتبلغ حساسية القياس البولاروجرافى ١٠^-٣ — ١٠^-٤٪ بينما تسمح طريقة ما يسمى بالبولاروجرافيا الملغمية amalgam بتقدير كمية الشوائب فى الفلزات النقية جدا بنسبة تتراوح من ١٠^-٥ الى ١٠^-٦٪ .

مبدأ الطريقة . إذا طبق على الألكترودين المغمورين فى محلول الألكتروليت فرق جهد يزداد تدريجيا ، فان التيار لن يمر فى البداية خلال المحلول . وعندما تصبح قيمة فرق الجهد كافية لتفكك الألكتروليت فإن شدة التيار تزداد ازديادا حادا عندئذ . وتسمى قيمة فرق الجهد هذه بجهد التفكك .

وإذا أخذنا ألكترودين أحدهما ذو سطح صغير (وهو عادة كاثود من الزئبق المتساقط نقطة فنقطة) والآخر ذو سطح كبير (ويستخدم عادة فلز الزئبق لهذا الغرض) ومررنا تيارا كهربائيا مستمرا خلال المحلول ، لاحظنا أن التغير الأساسي فى التركيز يحدث عند الألكترود ذى السطح الصغير. وتعزى هذه الظاهرة إلى شدة التيار الكبيرة التى تعود فى عملية التحليل الكهربائى إلى وحدة سطح الألكترود الصغير ؛ أى الكثافة العالية للتيار على الألكترود.

تزداد شدة التيار المار خلال المحلول وكذلك كثافته على الألكترود الصغير كلما ازداد فرق الجهد بين الألكترودين. وعندئذ تزداد سرعة إفقار المحلول بالقرب من سطح الألكترود الصغير ، ويحل الاستقطاب التركزى. وبمقتضى ذلك تزداد المقاومة للتيار عند الحد الفاصل بين الألكترود الصغير والمحلول.

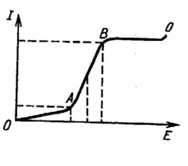
وفى نهاية الأمر تحل اللحظة التى لن تؤدى عندها الزيادة اللاحقة فى فرق الجهد إلى ارتفاع ملحوظ فى شدة التيار المار خلال المحلول.

تصبح شدة التيار ثابتة عندما يتحقق التوازن الحركى حيث تتساوى كمية الأيونات المختزلة مع كمية الأيونات المنتشرة على الكاثود الزئبقى. وعندها يحدث تفريغ كامل لشحنة جميع الأيونات من المادة المدروسة والتى تنتشر بالقرب من الألكترود. ويسمى هذا التيار عندئذ بتيار الانتشار أو التيار الحدى.

تتناسب سرعة انتشار أو انتقال المادة من محلول ذى تركيز كبير إلى محلول ذى تركيز أقل مع الفرق بين تركيزى هذين المحلولين. ولهذا يتناسب تيار الانتشار مع تركيز الأيون المدروس فى المحلول.

منحنى البولاروجراف polarogram.

يمثل الشكل ٨٧ منحنى علاقة شدة التيار بالجهد ، حيث يدرج على محور السينات الفرق بين جهدى الألكترودين وتدرج على محور الصادات قيم شدة التيار المار خلال المحلول. ففى القطاع الواقع بين نقطة الصفر والنقطة A على المنحنى لا يحدث التحليل



شكل ٨٧. المنحنى البولاروجرافى

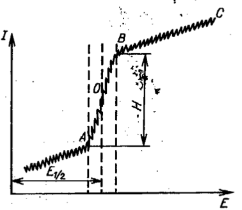
الكهربائى . وهذا يعنى أن ازدياد الجهد لن يؤدى إلى تغير عملى فى شدة التيار التى تكون صغيرة هنا . إذن ، فى هذا القطاع من المنحنى لن يتحقق جهد التفكك للمادة المدروسة .

ونرى على القطاع الواقع بين النقطتين A و B أن الارتفاع الطفيف فى فرق الجهد يسبب زيادة حادة فى شدة التيار المار خلال المحلول . ويمثل هذا القطاع المسيرة العادية لعملية التحليل الكهربائى التى يزداد أثناءها إفقار الطبقة الواقعة بالقرب من الألكترود .

ويمثل القطاع الواقع بين النقطتين B و C العملية التى يتم فيها تفريغ جميع أيونات المادة المدروسة الموجودة فى الطبقة القريبة من الألكترود . وهنا تتخلف سرعة الانتشار عن سرعة تحرر الأيونات. ويتصف هذا القطاع بأن التيار فى الدائرة لا يتغير عندما يزداد تدريجيا فرق الجهد بين الالكترودين .

يطلق على المنحنى الممثل على الشكل ٨٧ ، والذى يعبر عن علاقة شدة التيار المار خلال المحلول بالجهد بين الألكترودين ، اسم منحنى الفلط ـ أمبير أو منحنى البولاروجراف أو موجة البولاروجراف .

يعبر ارتفاع الموجة (النقطة B على المنحنى) عن التيار الحدى ، وهو يتيح إذن إمكانية تعيين تركيز المادة المدروسة سواء عند تحليل المركبات بصورة إفرادية أو تحليل مخاليط منها أيضا .

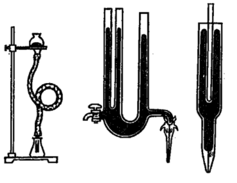


شكل ٨٨ . تعيين جهد نصف الموجة وارتفاع الموجة البولاروجرافية : $E_{1/2}$ ــ جهد نصف الموجة ، H ــ ارتفاع الموجة البولاروجرافية

وإذا قسمنا المسافة بين النقطتين A و B إلى قسمين متساويين وأقمنا من النقطة الناتجة O عمودا على محور السينات ، حصلنا على هذا المحور على قطعة تمثل الجهد اللازم لبلوغ نصف قيمة التيار الحدى . ويسمى الجهد المقابل لمنتصف موجة البولاروجراف بجهد نصف الموجة $E_{1/2}$ (شكل ٨٨) .

لا يتعلق جهد نصف الموجة بتركيز المادة المذابة ، وإنما يتعلق فقط بطبيعة الأيون المختزل . لهذا فهو يعبر كيفيا عن الأيون الموجود فى المحلول .

يستخدم الألكترود الزئبقى النقطى (الذى يتجدد باستمرار) كألكترود ميكرونى microelectrode فى التحليل البولاروجرافى . وهو عبارة (شكل ٨٩) عن زئبق يخرج من أنبوبة شعرية نقطة فنقطة بسرعة معينة .



شكل ٨٩ . أشكال الالكترودات النقطية

يضاف إلى المحلول المدروس أثناء التحليل البولاروجرافى ملح خامل آخر بغية رفع الموصلية الكهربائية للمخلوط . ويتفكك هذا الملح عندما يصبح فرق الجهد أكبر من الجهد اللازم للمادة المدروسة . ويسمى هذا الملح المضاف إلى المحلول المدروس بالألكتروليت المساعد .

مجال تطبيق طريقة التحليل البولاروجرافى . يمكن بهذه الطريقة تحليل المواد العضوية واللاعضوية التى تختزل أو تتأكسد على سطح الألكترودات عند مرور تيار كهربائى مستمر . ولهذا تستخدم القياسات البولاروجرافية على نطاق واسع فى مخابر المصانع ومخابر الأبحاث العلمية والتحاليل الكيميائية . ويعتمد على هذه الطريقة بوجه خاص عند تحليل السبائك والخامات ، وكذلك عند تعيين الكميات الضئيلة من الشوائب فى الفلزات النقية .

ولقد اقترحت هذه الطريقة لأول مرة فى عام ١٩٢٢ من قبل العالم التشيكى يا . جيروفسكى .

بند ٣ ـ طرائق التحليل الطيفى

يشمل هذا التحليل :

١ ـ التحليل الطيفى الابتعاثى .

٢ ـ طرائق التحليل الطيفى الامتصاصى فى كل من المجال ما فوق البنفسجى والمجال

المرئى والمجال تحت الأحمر للطيف . أما الحالة الخاصة فى التحليل الامتصاصى فهى الطريقة اللونية colourimetry (انظر بند ١٠ ، ص ٣٥٣) .

٣ ـ التحليل حسب أطياف التشتت التوافقى للضوء ، ويعتمد هذا التحليل على دراسة ظاهرة تشتت الأشعة الضوئية . وتتيح هذه الطريقة إمكانية تقدير التركيب العنصرى والجزيئى للمادة .

تنتمى إلى طرائق التحليل الضوئية أيضا الطرائق التالية :

طريقة قياس التعكر turbidimetry ، وتقوم على قياس كمية الضوء الذى تمتصه المحاليل العكرة . وفى هذه الطريقة يقاس الضوء الذى يمتصه المحلول أو المار خلال المحلول كما هو الحال أثناء القياس الضوئى للمحاليل الملونة .

النفلومترية nephelometry ، وتعتمد على ظواهر انعكاس أو تشتت الضوء بواسطة الجسيمات المعلقة فى المحلول . وتسمح هذه الطريقة بتقدير كميات ضئيلة جدا من المادة المعلقة فى المحلول .

التحليل الضيائى luminescent أو الفلورى fluorescent ، ويستند على فلورية المواد المعرضة لإشعاع من الضوء ما فوق البنفسجى ثم قياس شدة الضوء المشع أو المرئى . وتطبق هذه الطرائق على نطاق واسع فى تقدير آثار من مختلف الشوائب الموجودة فى المركبات العضوية واللاعضوية .

القياس الضوئى للهب ، ويتلخص فى رش محلول المادة المدروسة فى اللهب بواسطة رشاشة ، فينطلق عندئذ إشعاع خاص بالعنصر المعنى ثم تقاس شدة هذا الإشعاع . وتسجل الأجهزة المستخدمة فى القياس الضوئى للهب إشعاع ضوء ذى طول موجة واحد فقط . ولتقدير عدة عناصر فى محلول المادة المدروسة لا بد من إجراء تعديل خاص على الجهاز يتناسب مع كل عنصر من العناصر المدروسة .

التحليل الطيفى الابتعاثى : يقوم هذا التحليل على مراقبة الأطياف الخطية الصادرة عن الأبخرة المضيئة للمادة وذلك عند تسخين المادة المدروسة فى لهب مصباح غازى أو قوس كهربائى أو شرارة ، وتسمى مثل هذه الأطياف بأطياف الإشعاع أو أطياف الابتعاث emission spectrums. ومن هنا اشتقت تسمية التحليل الطيفى الابتعاثى .

وفى التحليل الابتعاثى تقاس شدة خطوط الطيف الخاصة بالعناصر الداخلة فى تركيب المادة المدروسة (راجع الجزء الأول «التحليل الكيفى»، الباب العاشر، بند ٤).

وهناك علاقة تناسب بين شدة خطوط طيف العنصر المراد تقديره وتركيزه فى المادة المدروسة . وتنص هذه العلاقة على أن شدة خطوط الطيف تزداد كلما ازداد تركيز العنصر المراد تقديره .

يتم التقدير على النحو التالى : تقاس أولا شدة كل من خط طيف العنصر المراد تقديره وخط الطيف القريب منه والعائد لعنصر آخر (خط المقارنة) تكون كميته ثابتة فى العينة المدروسة* . ويسمى العنصر الأخير بالمعيار الداخلى . وتوجد علاقة تناسب بين تركيز العنصر المدروس والنسبة بين شدة خطة $I_{d.e.}$ وشدة خط المعيار الداخلى $I_{i.s.}$. وتتعين هذه العلاقة تجريبيًا بناء على قياس شدة خطوط العينات القياسية .

وبما أن $I_{i.s.}$ ثابتة ، فإن $I_{d.e.} / I_{i.s.}$ تتعلق فقط بكمية العنصر المدروس التى يسهل تعيينها عندئذ .

يميز ، تبعاً لدرجة دقة القياسات ، بين التحليل الطيفى نصف الكمى والكمى . فمثلاً ، يتم التحليل نصف الكمى لأنواع الفولاذ بواسطة أجهزة تسمى بالستيلوسكوبات بينما تستخدم فى التحليل الكمى أجهزة أكثر تطوراً تسمى بالستيلومترات . وهذه الأجهزة مخصصة لمراقبة الأطياف بصرياً . أما عندما يراد الحصول على صور للأطياف ، فيستخدم السبكتروغراف (مرسمة الطيف spectrograph) مثل ISP-22 و ISP-28 و ISP-30 وغيرها .

ولقياس شدة الخطوط الطيفية فى هذه الحالة يصور طيف المادة المدروسة على لوحة تصوير ، فتظهر عليها خطوط تختلف درجة اسودادها حسب شدة الخطوط الطيفية المناظرة . وتتناسب شدة الخطوط ، بدورها ، مع تركيز العنصر المراد تقديره . هذا ويقاس اسوداد الخطوط كميا (كثافة الاسوداد) على لوحة التصوير

---

* يجب أن يكون كل من طول موجة خط المقارنة وشدته قريبا من طول موجة خط العنصر المدروس وشدته . عندئذ تكون التغيرات الطارئة على شدتيهما عندما يتغير نظام مصدر الاثارة قريبة من بعضها البعض ولن تؤدى إلى أخطاء كبيرة . ويسمى هذان الخطان بالخطين المتجانسين .

بواسطة أجهزة ضوئية خاصة تسمى بالفوتومترات الميكروئية (مقاييس شدة الضوء الميكروئية microphotometers) .

وبالاستعانة بالمعطيات التجريبية لقياسات شدة الخطوط يحسب تركيز العنصر المدروس من منحنى المعايرة المرسوم اعتماداً على قياس شدات خطوط العينات القياسية .

ويتعين بهذه الطريقة التركيب الكمى العنصرى للمادة .

يطبق التحليل الطيفى الابتعاثى على نطاق واسع فى مختلف ميادين العلم والصناعات وبخاصة فى الميتالورجيا والجيولوجيا والفيزياء الفلكية وغيرها .

يمتاز التحليل الكمى الطيفى عن طرائق التحليل الكيميائية بحساسيته العالية وسرعة تنفيذه . فبواسطته يقدر العديد من العناصر التى لا تتعدى نسبتها أجزاء من الألف أو العشرة آلاف من المئة . ومن مزايا التحليل الطيفى الابتعاثى أن تنفيذه يحتاج إلى كمية ضئيلة جداً من المادة المراد تحليلها (بضعة مليجرامات أحياناً) .

طرائق التحليل الطيفى الامتصاصى : يقوم هذا التحليل على دراسة أطياف امتصاص المادة المدروسة . ويميز بين التحليل الامتصاصى الاسبكتروفوتومترى (spectrophotometric) والتحليل الامتصاصى الفوتومترى (photometric) . فالتحليل الأول يعتمد على قياس امتصاص ضوء ذى طول موجة معلوم (إشعاع وحيد اللون أو وحيد الطول الموجى monochromatic) حيث توافق هذه الموجة النهاية العظمى لمنحنى امتصاص المادة المدروسة . ويتم مثل هذا النوع من قياسات امتصاص الضوء فى أجهزة خاصة تسمى بالسبكتروفوتومترات حيث تستخدم فيها دائماً حزمة وحيدة الطول الموجى من طاقة ضوئية يحصل عليها بواسطة جهاز بصرى يسمى بمولد الضوء الوحيد اللون (المونوكروماتور monochromator) .

وتعتمد الطريقة الفوتومترية على قياس الامتصاص فى أجهزة أبسط من الأولى وتسمى بأجهزة قياس اللون الضوئية (photocolorimeters) حيث يقاس فيها الضوء الممتص لإشعاع ليس بالضرورة وحيد اللون .

وتنتمى إلى طرائق التحليل الامتصاصى أيضاً كل من طريقة التحليل اللونى وطريقة قياس التعكر والنفلومترية .

يختلف التحليل الامتصاصي حسب مجال الطيف الذى يتم فيه قياس كمية الضوء الممتص من قبل المادة المدروسة ، فهناك التحليل الامتصاصي فى المجال فوق البنفسجي (٢٠٠٠ ـ ٤٠٠٠ Å) والمجال المرئى (٤٠٠٠ ـ ٧٦٦٠ Å) والمجال تحت الأحمر (٨٠٠٠ ـ ٢٥٠٠٠ Å) .

وثمة نوع خاص من التحليل الطيفى هو التحليل الطيفى الامتصاصي الذرى . وهو يعتمد على قدرة الذرات الحرة للفلز على امتصاص الطاقة الضوئية فى غازات اللهب وذلك عند أطوال موجات تخص كل عنصر على حدة . فبهذه الطريقة يمكن اكتشاف بعض العناصر التى لا تكتشف بطريقة القياس الضوئى للهب . وتطبق الطريقة الامتصاصية الذرية على نطاق واسع فى الآونة الأخيرة .

بنـد ٤ ـ طرائق الفصل الكروماتوغرافية

لقد سبق أن شرحنا مبدأ طرائق التحليل الكروماتوغرافية وتصنيفها (راجع الجزء الأول «التحليل الكيفى» ، الباب العاشر ، بند ٥) .

تطبق طرائق التحليل الكروماتوغرافية بشكل واسع فى التحليل الكمى ، وهى تهدف إلى فصل واستخراج المكونات من المخاليط المعقدة للمركبات العضوية واللاعضوية . وبعد ذلك يتم تقدير المكونات المفصولة بطرائق التحليل الكيميائية والفيزياتية العادية . وأكثر الطرائق الكروماتوغرافية انتشاراً فى التحليل الكمى للمواد اللاعضوية هى طريقة الكروماتوغرافية ذات التبادل الأيونى . إذ يستعان بها من أجل فصل مكونات المواد المدروسة واستخراج الشوائب منها ثم الحصول على مكونات نقية كيميائياً ، كما تستخدم لتقدير التركيز الكلى للألكتروليتات فى المحلول وتجميع الأيونات من المحاليل المخففة وفى أغراض أخرى أيضاً .

لقد أوردنا عند دراستنا للتحليل الكيفى (راجع الجزء الأول «التحليل الكيفى» ، الباب الثالث ، بند ١٠) أمثلة على فصل وتجزئة وتحديد الكاتيونات والأنيونات . وسنستعرض أدناه بعض الأمثلة الأخرى على تطبيق الكروماتوغرافيا ذات التبادل الأيونى فى التحليل الكمى .

تقدير التركيز الكلى للألكتروليتات فى المحلول : يعتمد هذا التقدير على ظاهرة مفادها أنه عند تمرير المحلول المدروس خلال كاتيونيت من الشكل H تتحرر كمية من الحمض تكافئ كمية الملح فى المحلول . وتجرى هذه العملية حسب المعادلة التالية :

$$R — H + KtAn \longrightarrow R — Kt + HAn$$

وتقدر كمية الحمض المتحرر بالمعايرة بمحلول قلوى .

أما كمية الملح (m) فى الحجم المدروس من المحلول ، فتحسب من العلاقة :

$$m = \frac{V_{NaOH} \times N_{NaOH} \times E_{salt}}{1000}$$

حيث V_{NaOH} الحجم المستهلك من القلوى فى المعايرة مقدراً بالملل ،

N_{NaOH}عيارية محلول NaOH ،

E_{salt} المكافئ الجرامى للملح .

يجدد الكاتيونيت بعد الانتهاء من عملية التقدير . ولهذا الغرض يمرر خلال العمود الحاوى على الكاتيونيت محلول من حمض الهيدروكلوريك تركيزه ٢ ع وذلك بغية استخلاص الكاتيونات الممتصة ثم يغسل الكاتيونيت بالماء المقطر لنزع الحمض منه .

تقدير الحمض الحر فى محاليل الأملاح المختلفة : عند تقدير الحمض فى وجود الأملاح بطريقة الكروماتوغرافيا يظهر بنتيجة المعايرة أن هذا الحمض لم يعاير وحده فحسب وإنما تتعاير معه الأحماض التى تتكون عند مرور المحلول المدروس خلال كاتيونيت من الشكل H . ولهذا يحسب الحمض الحر فى المحلول من الفرق بين الحمضية الكلية ، التى تتعين بمعايرة الراشح بمادة قلوية ، والحمضية الموافقة لكمية كاتيونات الملح التى تتعين مسبقاً سواء بالطريقة الوزنية أو الحجمية .

وتفضل طريقة تقدير الحمض فى محاليل الأملاح بواسطة الكاتيونيتات على طريقة المعايرة المباشرة لمحلول الملح بواسطة مادة قلوية .

تجميع الأيونات من المحاليل المخففة : عندما تمرر كمية كبيرة من محلول مخفف خلال الكاتيونيت ، فإن هذا الأخير يمتص الكاتيونات من المحلول . وهذه الكاتيونات الممتصة تتحرر عند غسل الكاتيونيت بحمض الهيدروكلوريك المخفف . ونحصل عندئذ على حجم صغير من محلول يحوى جميع الكاتيونات التى كانت ممتصة سابقاً . فبهذه الطريقة يمكن تجميع الكاتيونات من المحاليل المخففة . وتعتمد على هذا المبدأ طريقة الاختبار بواسطة الكاتيونيت والتى تهدف إلى تقدير جودة ناتج تكثيف البخار .

تقدير الفلور فى فلوريد الألومنيوم والكريوليت والفليوريت : يحول الفلوريد الأصلى غير الذواب فى الماء إلى فلوريد ذواب لفلز قلوى ، ويتم ذلك بصهر العينة مع مخلوط من كربونات البوتاسيوم وثانى أكسيد السليكون . ويذوب فلوريد البوتاسيوم عند نض الصهارة بالماء بينما يبقى كل من هيدروكسيد الألومنيوم وكربونات الكالسيوم فى حالة غير ذوابة . يرشح المحلول ويمرر خلال عمود التبادل الكاتيونى . عندئذ يخرج من العمود سائل يحتوى على حمض فلوريد الهيدروجين الذى يعاير بمحلول من NaOH تركيزه ۰٫۱ ع فى وجود بروم كريزول البنفسجى .

وفيما يلى معادلات التفاعلات :

ا ــ التفاعلات الجارية أثناء صهر الكواشف :

$$AlF_3 + 3SiO_2 + 3K_2CO_3 \longrightarrow K_3Al(SiO_3)_3 + 3KF + 3CO_2 \qquad (1)$$

$$CaF_2 + 3SiO_2 + 3K_2CO_3 \longrightarrow K_4Ca(SiO_3)_3 + 2KF + 3CO_2 \qquad (2)$$

$$CaF_2 + K_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3 + 2KF \qquad (3)$$

$$SiO_2 + K_2CO_3 \longrightarrow K_2SiO_3 + CO_2 \qquad (4)$$

ب ــ تفاعلات التبادل الأيونى :

$$R—H + KF \longrightarrow R—K + HF$$

$$2R—H + K_2CO_3 \longrightarrow 2R—K + CO_2 + H_2O$$

$$2R—H + K_2SiO_3 \longrightarrow 2R—K + H_2SiO_3$$

جـ - تفاعل المعايرة :

$$HF + OH^- \longrightarrow H_2O + F^-$$

وإلى جانب طريقة الكروماتوغرافيا بالتبادل الأيونى هناك طريقة أخرى تلعب دورا هاما فى الكيمياء التحليلية ألا وهى طريقة الكروماتوغرافيا الغازية (الكروماتوغرافيا الغازية السائلية والغازية الامتزازية) . وتعتبر هذه الطريقة من أهم الطرائق المتبعة فى تحليل مخاليط الغازات أو الأبخرة الحاوية على عدة مكونات .

يتلخص الفرق الأساسى بين الكروماتوغرافيا الغازية السائلية والكروماتوغرافيا الغازية الامتزازية فى أن الأولى تقوم على استخدام عملية الإذابة ثم التبخير اللاحق للغاز أو البخار من صفيحة سائلة تعلق على حامل خامل صلب ، وفى الطريقة الثانية تجرى عملية الامتزاز التى يليها مج (desorption) الغاز أو البخار على سطح مادة صلبة تدعى الماز (adsorbent) . وهذان النوعان من الكروماتوغرافيا عمليتان ديناميتان . ففيهما تعلق انتقائيا مكونات المخلوط المدروس فى طور ساكن . وهذا الطور إما أن يكون مادة صلبة ذات سطح متطور أو سائلا غير طيار معلقا على حامل خامل صلب . ويقوم بدور الطور المتحرك غاز خامل يسمى بالغاز الحامل .

تجرى عملية التحليل الكروماتوغرافى على النحو التالى : يدخل مخلوط من غازات أو أبخرة السوائل الطيارة بواسطة تيار من الغاز الحامل إلى عمود مملوء بحامل خامل* ساكن ينتشر عليه السائل غير الطيار (الطور الساكن) ، فيمتص هذا السائل الغازات والأبخرة المدروسة . وبعد ذلك تنفصل مكونات المخلوط المجزأ وتخرج انتقائياً من العمود حسب ترتيب معين .

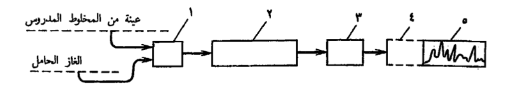
يمثل الشكل ٩٠ مخططا مبدئيا لجهاز الكروماتوغرافيا الغازية السائلية . فنى هذا الجهاز يتألف مجمل عملية التحليل الكمى من المراحل التالية :

١ - الفصل الكروماتوغرافى ؛

٢ - قياس مساحة كل هرم على الكروماتوغرام (الخط البيانى للكروماتوغرافيا)

الذى يعبر عن علاقة إشارات المكشاف (detector) (على محور الصادات) بزمن مرور الغاز الحامل (على محور السينات) ؛

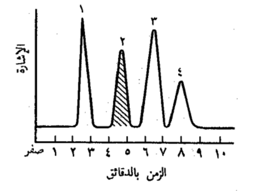
٣ ـ حساب التركيب الكمى للمخلوط المدروس من مساحة كل هرم حيث إن هذه المساحة تتناسب مع تركيز المكون المراد تقديره .



شكل ٩٠ . مخطط جهاز الكروماتوغرافيا الغازية السائلية :

١ ـ خلاط ، ٢ ـ عمود ، ٣ ـ مكشاف ، ٤ ـ مسجل ، ٥ ـ الكروماتوغرام

يبين الشكل ٩١ كروماتوغرام الفصل الغازى السائل لمخلوط من الهيدروكربونات العطرية (الأروماتية) . فلتعيين تركيز مكون من مكونات الخليط تحسب مساحة الهرم الموافق لهذا المكون . فمثلا ، تم على الشكل ٩١ تخطيط المساحة الواجب حسابها من هرم التولوين .



شكل ٩١ . الكروماتوغرام الغازى السائلى لفصل الهيدروكربونات العطرية :

١ ـ بنزول ، ٢ ـ تولوين ، ٣ ـ ميتا وبارا ـ زايلين ، ٤ ـ أورثو ـ زايلين

تتمتع الكروماتوغرافيا الغازية السائلية بعدد من المزايا أهمها : السرعة ، والحساسية العالية التى تسمح بتقدير كميات ضئيلة من المادة ، والفصل الكامل تقريبا للمخاليط . فمثلا ، يمكن بهذه الطريقة فصل مختلف فصائل الهيدروكربونات وأيسوميرات الزايلينات والفينولات وغيرها .

ب ـ الطرائق الكيميائية الفيزيائية فى تعيين نقطة التكافؤ أثناء المعايرة

بالإضافة إلى طريقة تعيين نقطة التكافؤ بواسطة الأدلة ، والتى تطبق أثناء المعايرة بالتعادل أو اليود أو الترسيب أو غيرها ، هناك طرائق أخرى لتعيين هذه النقطة تعتمد على مراقبة خواص المحلول التى تتغير تغيرا حادا عند لحظة التكافؤ. وأهم هذه الطرائق ما يسمى بالطرائق الكيميائية الفيزيائية لتعيين نقطة التكافؤ. وهى تعتمد على أجهزة خاصة لقياس بعض الخواص الكيميائية الفيزيائية (كالموصلية الكهربائية مثلا) للمحاليل والتى تتغير تدريجيا أثناء المعايرة بينما تتغير تغيرا حادا عند لحظة التكافؤ. وتنتمى إلى هذه الطرائق كل من الطريقة التوصيلية والطريقة العالية التردد والطريقة الجهدية والطريقة الأمبيرومترية وبعض طرائق المعايرة الأخرى.

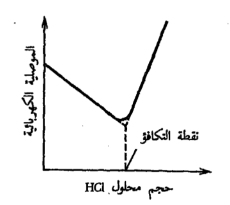
بند ٥ ـ المعايرة التوصيلية

تنخفض الموصلية الكهربائية لمحلول الألكتروليت المعاير عند معايرة المادة المدروسة A بمحلول قياسى من الكاشف B حيث يتكون عندئذ مركب غير ذواب أو ضعيف التفكك (دون اعتبار التخفيف). وتظهر النهاية الصغرى على منحنى المعايرة عند انتهاء المعايرة (فى نقطة التكافؤ). وتزداد الموصلية الكهربائية فى حال وجود فائض من الكاشف ، وهذا يدل على نهاية المعايرة.

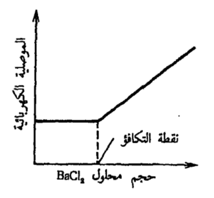
وتسمى طريقة المعايرة التى تتعين فيها نقطة التكافؤ من التغير الحاد للموصلية الكهربائية للمحلول المدروس بالمعايرة التوصيلية.

تحتل المعايرة التوصيلية مكانة كبرى عند تحليل المحاليل الملونة والعكرة حيث يتعذر فيها تعيين نقطة التكافؤ بواسطة الأدلة. أما الشرط اللازم لتطبيق طريقة المعايرة التوصيلية ، فهو التغير الملحوظ للموصلية الكهربائية للمحلول عند بلوغ نقطة التكافؤ. ويتوقف تغير الموصلية الكهربائية للمحاليل المعايرة على تغير حركية الأيونات.

وهكذا نرى فى عملية معايرة هيدروكسيد الصوديوم بحمض الهيدروكلوريك أن الموصلية الكهربائية للمحلول تتضاءل أثناء إضافة الحمض وذلك من جراء تحول الأيونات OH^- المتحركة إلى H_2O . ولهذا تكون الموصلية الكهربائية للمحلول أقل ما يمكن عند نقطة التكافؤ . وعند متابعة إضافة الحمض بعد ذلك تزداد الموصلية الكهربائية للمحلول من جديد نظرا لازدياد تركيز الأيونات H^+ القادرة على الحركة بسرعة كبيرة .

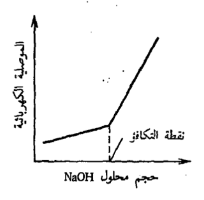


شكل ٩٢ . منحنى المعايرة التوصيلية لمحلول هيدروكسيد الصوديوم بحمض الهيدروكلوريك



شكل ٩٣ . منحنى المعايرة التوصيلية لمحلول نترات الفضة بمحلول كلوريد الباريوم

منحنيات المعايرة التوصيلية : يمكن التعبير بيانيا عن عملية المعايرة التوصيلية لمحلول NaOH بواسطة حمض الهيدروكلوريك . ولهذا الغرض تدرج على محور السينات الحجوم المضافة (بالمليلترات) من محلول الحمض وترتب على محور الصادات قيم الموصلية الكهربائية ، فيحصل فى النهاية على المنحنى الخاص بالمعايرة التوصيلية (شكل ٩٢) . هذا وتنطبق نقطة التكافؤ فى هذه المعايرة على نقطة انعطاف المنحنى ، أى نقطة النهاية الصغرى للموصلية الكهربائية .



شكل ٩٤ . منحنى المعايرة التوصيلية لحمض ضعيف بقاعدة قوية

يأخذ منحنى المعايرة التوصيلية لمحلول نترات الفضة بمحلول كلوريد الباريوم شكلا آخر (شكل ٩٣) . فنى هذه الحالة لن يلاحظ أثناء المعايرة تغير ملحوظ فى الموصلية الكهربائية إلا أن إضافة ولو فائض قليل من كلوريد الباريوم بعد بلوغ نقطة التكافؤ يؤدى إلى زيادة الموصلية الكهربائية . وهناك نوع ثالث من المنحنيات يتكون أثناء معايرة القواعد الضعيفة بالأحماض القوية (شكل ٩٤) . وهنا تزداد الموصلية الكهربائية قبل نقطة التكافؤ ازديادا أقل حدة منه بعد نقطة التكافؤ .

إذن يتوقف شكل منحنى المعايرة التوصيلية على نوع المعايرة .

بند ٦ ـ المعايرة العالية التردد

تختلف طريقة المعايرة العالية التردد بعض الشيء عن طريقة المعايرة التوصيلية .

فنى المعايرة التوصيلية تغمس الألكترودات فى المحلول المدروس بينما توضع فى حالة المعايرة العالية التردد خارج المحلول المدروس وبالقرب من جدران الخلية حيث تقاس الموصلية الكهربائية عند تردد للتيار المتناوب يبلغ عدة ميجاهرتزات (الميجاهرتز يساوى ١٠^{٦} هرتز) .

وليس من الضرورى استخدام ألكترودات بلاتينية غالية الثمن عندما تقع الألكترودات خارج الخلية . وتتجلى الفائدة من هذه الطريقة عندما يكون وضع الألكترودات فى المحلول المدروس أمرا غير مرغوب فيه لسبب ما من الأسباب .

تطبق طريقة المعايرة العالية التردد على نطاق واسع فى تقدير الأحماض والقواعد ومخاليط الأحماض ومخاليط القواعد . فمثلا ، نحصل لدى معايرة محلول من HCl تركيزه ٠,٠١ ع بمحلول من NaOH تركيزه ٠,٠١ ع عند تردد قدره ١٠ ميجاهرتز على منحنى له شكل حرف V .

تستخدم فى المعايرة العالية التردد خلايا ذات تصاميم مختلفة . ويتألف أبسط نوع للخلايا المكثفية من إناء زجاجى تلصق على جداره الخارجى صفيحتان فلزيتان (ألكترودات) . وفى خلايا الحث (induction) يثبت الإناء الزجاجى داخل ملف الحث .

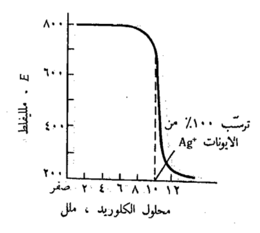
بند ٧ ـ المعايرة الجهدية

يتعين جهد الألكترود المغمور فى محلول الملح من العلاقة التالية : $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C$. وهذا يعنى أنه يتعلق بتركيز المحلول (راجع الجزء الأول «التحليل الكيفى» ، الباب الرابع ، بند ١٤) .

يمكن أن تستغل علاقة جهد الألكترود الدليل بتركيز المحلول من أجل تعيين نقطة التكافؤ أثناء المعايرة . فعند هذه النقطة ينخفض كثيرا تركيز الأيون المدروس ويصبح معدوما عمليا ، ولهذا يتغير الجهد تغيرا حادا يمكن تسجيله بواسطة الجلفانومتر .

فمثلا ، إذا غمس كل من الألكترود الدليل المصنوع من الفضة وألكترود المقارنة فى محلول يحوى الأيونات Ag^+ حصل ألكترود الفضة على شحنة موجبة . وعندما يعاير محلول يحتوى على الأيونات Ag^+ بمحلول من NaCl ينخفض تركيز أيونات الفضة ويتغير جهد الألكترود الدليل ، فى حين يبقى جهد ألكترود المقارنة ثابتا . ويلاحظ أثناء المعايرة تغير تدريجى ومتزايد فى جهد الألكترود الدليل كلما تفاعلت المادة المدروسة (Ag^+) مع المحلول القياسى للكاشف المضاف (NaCl) . وبالقرب من نقطة التكافؤ يطرأ تغير شديد على تركيز أيونات الفضة يوافقه تغير حاد فى جهد الألكترود الدليل ، الأمر الذى يعتبر دليلا على انتهاء المعايرة .

وتسمى المعايرة التى تتعين فيها نقطة التكافؤ من قفزة جهد الألكترود المغمور فى المحلول بالمعايرة الجهدية . وتطبق المعايرة الجهدية فى طرائق التعادل والأكسدة والاختزال والترسيب والتعقيد .



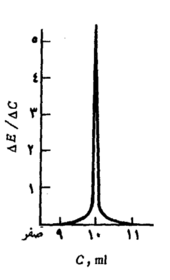
شكل ٩٥ . منحنى المعايرة الجهدية لمحلول نترات الفضة بمحلول كلوريد الصوديوم

منحنيات المعايرة الجهدية : يمثل الشكل ٩٥ المنحنى الخاص بالمعايرة الجهدية حيث تدرج على محور الصادات قيم جهد الألكترود

الدليل وعلى محور السينات الحجوم المضافة من محلول كلوريد الصوديوم إلى المحلول المعاير.

يمكن أن تطبق المعايرة الجهدية بنجاح ليس فقط فى معايرة المحاليل بواسطة الأدلة وإنما فى معايرة المحاليل الملونة والعكرة التى لا ينفع استخدام الأدلة فيها. ولا تقتصر المعايرة الجهدية على تقدير الأحماض والقواعد القوية فحسب بل وتستخدم فى تقدير الأحماض والقواعد الضعيفة والضعيفة جدا ومخاليط الأحماض أو القواعد ومخاليط الأملاح مع الأحماض أو القواعد فى الأوساط اللامائية. وأخيرا يستعان بالطريقة الجهدية من أجل تعيين pH المحاليل المدروسة.

وإذا رتبنا على محور الصادات، عوضا عن قيم الجهد، النسبة $\Delta E / \Delta C$ - أى تغير الجهد الناجم عن إضافة ١ ملل من محلول كلوريد الصوديوم، حصلنا على منحنى (الشكل ٩٦) يظهر عليه وضع نقطة التكافؤ بوضوح أكبر.



شكل ٩٦. منحنى المعايرة الجهدية ضمن الاحداثيين: $\Delta E/\Delta C$ ، C

بند ٨ ـ المعايرة الأمبيرومترية

المعايرة الأمبيرومترية نوع من أنواع البولاروجرافيا يمكن بواسطتها تعيين نقطة التكافؤ. وتعتمد طريقة المعايرة هذه على قياس التيار الانتشارى الذى يتغير أثناء تفاعل المادة المدروسة مع الكاشف المضاف إليها.

تتلخص المعايرة الأمبيرومترية فيما يلى: يسكب حجم معين من المحلول المدروس فى جهاز التحليل الكهربائى المزود بكاثود زئبقى نقطى وأنود زئبقى كبير.

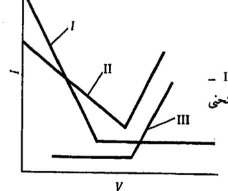
5*

يطبق بين الألكترودين جهد معلوم ولازم لتحرر هذا الفلز أو ذاك على الكاثود ثم يشرع بالمعايرة . وتسجل المعلومات التي يعطيها الجلفانومتر أثناءها . وأخيرا تستخدم نتائج المعايرة لرسم منحنى المعايرة الأمبيرومترية حيث تدرج على محور الصادات قيم شدة التيار وعلى محور السينات حجوم المحلول القياسي (بالملل) . ثم تعين نقطة التكافؤ على هذا المنحنى .

أما كمية المادة المدروسة فتحسب من حجم المحلول القياسي للكاشف المستهلك في المعايرة قبل بلوغ نقطة التكافؤ .

تستخدم طريقة المعايرة الأمبيرومترية على نطاق واسع في العمل التحليلي وهي تمتاز بدقة أعلى منها في المعايرة العادية وتسمح بتعيين المواد التي يصل تركيزها إلى ١٠^-٣^ _ ١٠^-٤^ مول/لتر . كما تطبق في معايرة المحاليل الملونة والعكرة أيضا .

منحنيات المعايرة الأمبيرومترية : يحصل أثناء المعايرة الأمبيرومترية على منحنيات متنوعة الأشكال .



شكل ٩٧ . منحنيات المعايرة الأمبيرومترية : I _ منحنى معايرة المادة المختزلة بكاشف لا يختزل ، II _ منحنى معايرة المادة المختزلة بكاشف مختزل ، III _ منحنى معايرة مادة لا تختزل بكاشف مختزل

١ _ يتضاءل التيار الانتشاري أثناء إضافة الكاشف حتى يبلغ قيمة صغرى (معايرة المادة المختزلة بكاشف لا يختزل) . ويلاحظ مثل هذا المنحنى (شكل ٩٧ ، I) عند معايرة أيونات الرصاص بأيونات الكبريتات . ففي هذه الحالة تكون شدة التيار الانتشاري في البداية كبيرة نسبيا ثم تنخفض كلما تفاعلت الأيونات Pb^{2+} مع الأيونات SO_4^{2-} مكونة $PbSO_4$. وبعد بلوغ نقطة التكافؤ لن تتغير شدة التيار من جراء إضافة محلول الكبريتات القياسي .

٢ ـ يتضاءل التيار الانتشارى أثناء إضافة الكاشف إلى المحلول المدروس ثم يزداد من جديد بعد أن يبلغ قيمة صغرى عند نقطة التكافؤ . ونحصل على منحنى من هذا النوع (شكل ٩٧ ، II) أثناء معايرة محلول يحوى أيونات الرصاص بمحلول البيكرومات (معايرة مادة مختزلة بكاشف مختزل أيضًا) .

٣ ـ يبقى التيار الانتشارى أثناء إضافة الكاشف ثابتا وأصغريا حتى اللحظة التى يضاف عندها فائض من الكاشف حيث يزداد هذا التيار بعد ذلك (شكل ٩٧ ، III) . وهذا ما يلاحظ مثلا أثناء معايرة أيونات الكبريتات بمحلول نترات الرصاص (معايرة مادة لا تختزل بكاشف مختزل) .

هذا وتوافق نقطة الانعطاف نقطة تكافؤ المعايرة .

بند ٩ ـ المعايرة السبكتروفوتومترية

تطبق الطرائق السبكتروفوتومترية فى الآونة الأخيرة على نطاق واسع فى تعيين نقطة التكافؤ ، وذلك بالإضافة إلى الطرائق الكيميائية الكهربائية المستخدمة فى هذا المجال أيضا . وتقوم هذه الطرائق على قياس امتصاص الضوء من قبل المحلول المدروس بصورة متتالية .

لا تطبق الطرائق الضوئية فى تعيين نقطة التكافؤ إلا عندما توجد علاقة خطية بين امتصاص الضوء وتركيز المادة المراد تقديرها فى المحلول المدروس . وتصلح هذه الطريقة لتعيين نقطة التكافؤ أثناء المعايرة الحمضية القاعدية والمعايرة بالأكسدة والاختزال والمعايرة بالمعقدات وغيرها من أنواع المعايرة .

يرسم المخطط البيانى ضمن الاحداثيين التاليين : الكثافة الضوئية (D) وحجم الكاشف القياسى (V) . وتجرى المعايرة عند طول موجة معين ، وتمثل بيانيا بمنحنيات تشبه منحنيات المعايرة الأمبيرومترية (انظر الشكل ٩٧) . ويدل تقاطع الخطوط المستقيمة على مكان نقطة التكافؤ .

ولخفض الأثر الذى يحدثه التخفيف على شدة امتصاص الضوء تستخدم محاليل مركزة من الكواشف .

المعايرة الضوئية عن طريق التعكر : تطبق هذه الطريقة عندما تكوّن المادة المدروسة معلقا مع محلول المعايرة . وتؤدى إضافة كل دفعة جديدة من محلول المعايرة (المرسب) إلى تكوين كمية ما من الراسب . عندئذ يزداد تعكر المحلول ، الأمر الذى ينجم عنه ازدياد امتصاص المحلول للضوء قبل بلوغ نقطة التكافؤ . وعندما تستمر إضافة محلول المعايرة بعد ذلك يتوقف تشكل المعلق ويقل التعكر من جراء التخفيف وبالتالى يتضاءل امتصاص المحلول للضوء . هذا وتوافق نقطة التكافؤ التعكر الأعظمى والامتصاص الأعظمى للأشعة الضوئية .

جـ - التحليل اللونى الضوئى

بند ١٠ - خصائص طرائق التحليل اللونى الضوئى

إن طرائق التحليل اللونى الضوئى أكثر طرائق التحليل الطيفى انتشارا . وهى تقوم على قياس شدة الضوء المار خلال محلول ملون .

وكان ف . سيفيرجين قد اقترح فى عام ١٧٩٥ طريقة التحليل اللونى . وتستخدم فى كل من التحليل اللونى والتحليل اللونى الضوئى تفاعلات كيميائية تتحول أثناءها المادة المدروسة إلى مركب ملون يسبب تغير لون المحلول المدروس . فإذا قسنا الامتصاص الضوئى لهذا المحلول الملون (التحليل اللونى الضوئى) أو قارنا اللون الناتج مع لون محلول ذى تركيز معلوم (التحليل اللونى) استطعنا تقدير كمية المادة الملونة فى المحلول المدروس .

وثمة علاقة بين شدة لون المحلول وكمية المادة الملونة فيه ، يعبر عنها بالمعادلة التالية (قانون بوجير - لامبرت - بير) :

$$I = I_0 \times 10^{-\varepsilon C b}$$

حيث I شدة الضوء المار خلال المحلول ،

I_0 شدة الضوء الساقط على المحلول ،

ε معامل امتصاص الضوء ، وهو ثابت خاص بكل مادة ملونة ويتعلق بطبيعة هذه المادة فقط ،

C تركيز المادة الملونة فى المحلول ،

b سمك طبقة المحلول الماص للضوء مقدرا بالسنتيمتر.

ومن الممكن صياغة فكرة هذا القانون بالعبارة التالية : تمتص محاليل من مادة ملونة واحدة قسما متساويا من الضوء الساقط عليها عندما يتساوى فيها تركيز هذه المادة وسمك طبقة المحلول وغيرها من الشروط الأخرى ، أى أن امتصاص هذه المحاليل للضوء واحد.

وكلما ازداد كل من تركيز وسمك طبقة المحلول الملون الموجود فى خلية زجاجية ذات جدران متوازية اشتد لون هذا المحلول وقلت شدة الضوء I المار خلاله بالمقارنة مع شدة الضوء I_0 الساقط عليه.

الكثافة الضوئية للمحلول : إذا أخذنا لوغاريتم معادلة قانون لامبرت ـ بير وغيرنا إشارات الحدود فيها ، حصلنا على المعادلة :

$$\log \frac{I_0}{I} = \varepsilon C b$$

إن قيمة الحد $\log (I_0 / I)$ صفة هامة جدا للمحلول الملون وتسمى بالكثافة الضوئية للمحلول ويرمز إليها بالحرف D :

$$D = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon C b$$

ينتج من هذه المعادلة أن الكثافة الضوئية للمحلول تتناسب تناسبا طرديا مع كل من تركيز المادة الملونة وسمك طبقة المحلول.

وبعبارة أخرى ، فإن الكثافة الضوئية لمحلول مادة ملونة تزداد كلما ازدادت كمية هذه المادة فيه بشرط أن يكون سمك طبقة المحلول واحدا وأن تتساوى الشروط الأخرى. أو بالعكس فإن الكثافة الضوئية للمحلول تتعلق بسمك طبقته فقط عندما يتساوى تركيز المادة الملونة فيه. ومن هنا يمكن استخلاص النتيجة التالية : إذا اختلف تركيز محلولين لمادة ملونة واحدة فإن شدة اللون فى هذين

المحلولين تتساوى عندما يتناسب سمك المحلول فيهما تناسبا عكسيا مع تركيزى المحلولين . وهذه النتيجة هامة جدا نظرا لأن بعض طرائق التحليل اللونى تعتمد عليها اعتمادا أساسيا .

إذن ، فلتعيين تركيز (C) المحلول الملون يجب قياس كثافته الضوئية (D) . ولقياس الكثافة الضوئية ينبغى تعيين النسبة بين شدتى الضوء الساقط والنافذ I_0 / I.

بند ١١ ـ خواص طرائق التحليل اللونى الضوئى

يمكن قياس شدة لون المحاليل بطرائق مختلفة . ويميز بين طرائق التحليل اللونى البصرية والضوئية .

وتعرف الطرائق البصرية بأنها الطرائق التى تقدر فيها شدة لون المحلول المدروس بالعين المجردة .

وفى الطرائق الضوئية تقاس شدة لون المحلول المدروس بواسطة الخلايا الضوئية بدلا من المراقبة المباشرة . ويجرى القياس فى هذه الحالة بأجهزة خاصة تسمى بمقاييس اللون الضوئية ، ولهذا سميت الطريقة المذكورة بالطريقة اللونية الضوئية .

الطرائق البصرية : تنسب إلى الطرائق البصرية : (١) طريقة السلاسل القياسية ؛ (٢) طريقة المطابقة (المعايرة اللونية) ؛ (٣) طريقة التساوى .

طريقة السلاسل القياسية : عند تنفيذ التحليل بهذه الطريقة تقارن شدة لون المحلول المدروس بألوان سلسلة من المحاليل القياسية المحضرة خصيصا لهذا الغرض (يتساوى فيها سمك طبقة المحلول) .

طريقة المطابقة (المعايرة اللونية) : تقوم طريقة المطابقة أو المعايرة اللونية على مقارنة لون المحلول المدروس بلون محلول آخر يسمى بمحلول المراقبة . وللحصول على محلول المراقبة يحضر محلول يحتوى على جميع مكونات المحلول المدروس باستثناء المادة المراد تقديرها كما يحتوى على جميع الكواشف التى استخدمت عند تحضير العينة . ويضاف إليه من السحاحة المحلول القياسى للمادة المدروسة . وعندما تضاف من هذا المحلول كمية تتساوى عندها شدة كل من لون محلول المراقبة ولون المحلول

المدروس ، يقال عندئذ بأن المحلول المدروس يحتوى على كمية من المادة المراد تقديرها تساوى الكمية المضافة منها إلى محلول المراقبة (x) .

يقدر تركيز المحلول المجهول بالجرامات فى المليلتر من العلاقة التالية :

$$x = \frac{V\,T}{V_1}$$

حيث V حجم المحلول القياسى (بالمليلتر) المضاف قبل تساوى اللون ،

T عيار المحلول القياسى مقدرا بالجرام/ملل ،

V_1 حجم المحلول المدروس المأخوذ للقياس اللونى (بالمليلتر) .

ويعين هذا التركيز بالنسبة المئوية من العلاقة :

$$x = \frac{V\,T \times 100}{a}$$

حيث مقدار الوزنة بالجرامات .

إن الطريقتين المذكورتين أعلاه مريحتان نظرا لأن تنفيذهما لا يتطلب أجهزة خاصة ، بيد أنهما تعطيان نتائج تقريبية .

طريقة التساوى : تعتمد هذه الطريقة على تطابق لون المحلول المدروس مع لون محلول ذى تركيز معلوم من المادة المراد تقديرها (المحلول القياسى) .

وهناك وسيلتان لإجراء التحليل اللونى بهذه الطريقة .

وتتلخص الوسيلة الأولى فى مساواة لونى محلولين يحويان تركيزا مختلفا من المادة الملونة ، ويتم ذلك بتغيير سمك طبقتى هذين المحلولين بشرط أن تكون شدة الضوء المار خلالها واحدة . أما النسبة بين سمكى الطبقتين وتركيزى المادة الملونة فى المحلولين لحظة تساوى اللونين فتعطى بالمعادلة التالية :

$$\frac{b_1}{b_2} = \frac{C_2}{C_1}$$

حيث b_1 سمك طبقة المحلول الذى يساوى تركيز المادة الملونة فيه C_1،

b_2 سمك طبقة المحلول الذى يساوى تركيز المادة الملونة فيه C_2.

فى لحظة تساوى اللونين تكون النسبة بين سمكى طبقتى المحلولين المقارنين عكس النسبة بين تركيزيهما .

وبناء على المعادلة السابقة ، نستطيع ، بعد قياس سمك طبقتى محلولين ملونين بلون واحد ، ومعرفة تركيز أحد المحلولين ، أن نحسب تركيز المادة الملونة فى المحلول الآخر .

وتستخدم لقياس سمك الطبقة التى يمر الضوء خلالها أنابيب اختبار أو أسطوانات زجاجية كما تستخدم لهذا الغرض أجهزة خاصة تعطى قياسات أكثر دقة وتسمى بأجهزة قياس اللون **colorimeters** .

وحسب الوسيلة الثانية تتم مساواة لونى محلولين يحويان تركيزا مختلفا من المادة الملونة عن طريق إمرار حزمات ضوئية مختلفة الشدة خلال طبقتين متساويتى السمك من هذين المحلولين .

ويصبح لون المحلولين متساويا فى هذه الحالة عندما تتساوى النسبة بين لوغاريتمى شدتى الحزمتين الضوئيتين الساقطتين مع النسبة بين تركيزى المحلولين :

$$\log \frac{I_0'}{I_0''} = \frac{C_1}{C_2}$$

حيث I_0' شدة الضوء الساقط على المحلول الذى يساوى تركيز المادة الملونة فيه C_1 ،

I_0'' شدة الضوء الساقط على المحلول الذى يساوى تركيز المادة الملونة فيه C_2.

ففى لحظة تساوى لونى المحلولين المقارنين ، وعندما يتساوى سمك طبقتيهما أيضا يتناسب تركيزا المحلولين طردا مع لوغاريتم النسبة بين شدتى الضوء الساقط عليهما .

هذا وإن القياس حسب الوسيلة الثانية لا يتم إلا بواسطة الجهاز الضوئى لقياس اللون .

طرائق التحليل اللونى الضوئى : تعتمد جميع هذه الطرائق على مبدأ عام واحد هو أن الضوء يمر خلال إناء زجاجى مملوء بالمحلول الملون المدروس ، ثم يصل بعد مروره خلال المحلول إلى خلية ضوئية تتحول فيها الطاقة الضوئية إلى طاقة كهربائية . ويقاس التيار الكهربائى الناشئ عندئذ بواسطة جلفانومتر حساس (من

انحراف إبرته) . وكما أثبتت أبحاث ١ . ستوليتوف ، فان شدة التيار الكهربائى الناشئ من تأثير الطاقة الضوئية على الخلية الضوئية يتناسب طردًا مع شدة الإضاءة .

فلتعيين تركيز المادة المدروسة بهذه الطريقة . تقاس الكثافة الضوئية فى كل من المحلول المدروس (D_{tes}) والمحلول القياسى (D_{stan}) ذى التركيز المعلوم وذلك عندما يكون سمك طبقة المحلول فيهما واحدا .

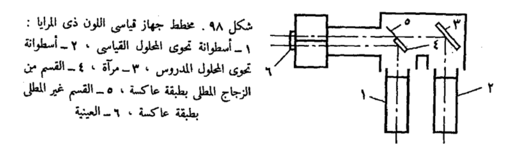
ويحسب التركيز من العلاقة التالية :

$$C_{tes} = \frac{D_{tes}}{D_{stan}} C_{stah}$$

هذا وتتميز الطرائق اللونية الضوئية فى قياس شدة اللون بسرعتها وسهولتها ودقتها العالية .

بند ١٢ ـ أجهزة قياس اللون

أجهزة قياس اللون البصرية : توجد عدة أنواع من أجهزة قياس اللون البصرية . وغالبا ما يستخدم منها جهاز قياس اللون ذو المرايا وجهاز قياس اللون بالغمر .



شكل ٩٨ . مخطط جهاز قياسى اللون ذى المرايا : ١ ـ أسطوانة تحوى المحلول القياسى ، ٢ ـ أسطوانة تحوى المحلول المدروس ، ٣ ـ مرآة ، ٤ ـ القسم من الزجاج المطلى بطبقة عاكسة ، ٥ ـ القسم غير المطلى بطبقة عاكسة ، ٦ ـ العينية

جهاز قياس اللون ذو المرايا : يمثل الشكل ٩٨ مخطط جهاز قياس اللون ذى المرايا . يسكب فى أسطوانتين زجاجيتين معايرتين حجمان متساويان من المحلولين

القياسى والمدروس وتغطى الاسطوانتان بحشوة خاصة تثبت عليها مرآتان ٣ و ٤ .

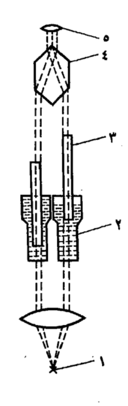
يوجد فوق الأسطوانة الحاوية على المحلول القياسى زجاج يطلى نصفه السفلى فقط بطبقة عاكسة بحيث إن حزمة الضوء المارة خلال المحلول القياسى الموجود فى الاسطوانة ١ تنعكس عن المرآة ٤ فقط (الجزء السفلى من الزجاج) . وينتج من ذلك أنه عندما ننظر من خلال العدسة العينية نشاهد فى النصف السفلى من ساحة الرؤية لونا يوافق لون المحلول القياسى .

تنعكس حزمة الضوء المارة خلال المحلول المدروس الموجود فى الأسطوانة ٢ عن المرآة ٣ ويشاهد عندئذ فى النصف العلوى من ساحة الرؤية لون يوافق لون المحلول المدروس .

فاذا كان تركيز المادة الملونة فى المحلولين القياسى والمدروس واحدا كان اللونان فى النصفين العلوى والسفلى من ساحة الرؤية متساويين أيضا . أما اذا اختلف التركيز فى المحلولين المذكورين فإن اللون يختلف أيضا .

ولجعل اللونين متساويين ، يفتح صنبور الأسطوانة الحاوية على المحلول الأكثر تركيزا ويسكب منها السائل حتى يصبح اللونان فى نصفى ساحة الرؤية متساويين . وبعد تساوى اللونين يعين سمك طبقتى السائلين بقراءة التدريجات المحفورة على الأسطوانتين .

إن الدقة فى قياس سمك طبقة السائل الملون ليست كبيرة فى هذه الحالة . فللحصول على دقة أكبر يستخدم جهاز قياس اللون بالغمر .



شكل ٩٩ . مخطط جهاز قياس اللون KOA-1M :

١ ـ مصدر الضوء ، ٢ ـ خليتان ، ٣ ـ عمودان زجاجيان ، ٤ ـ موشور ، ٥ ـ عينية

جهاز قياس اللون بالغمر : يظهر على الشكل ٩٩ مخطط جهاز قياس اللون KOA–1M المستخدم فى

تعيين تركيز المحاليل الملونة حسب طريقة التساوى . وهو يتألف من خليتين زجاجيتين مملوءتين بمحلولين ملونين يغمر فيهما عمودان زجاجيان متساويا الطول والكثافة .

يثبت العمودان الزجاجيان بحيث يكونان متوازيين تماما . وهما يدخلان إلى الخليتين حيث يمكن تحريكهما رأسيا أى إلى الأعلى أو الأسفل .

تملأ إحدى الخليتين بالمحلول المدروس ، وتملأ الأخرى بالمحلول القياسى . وبتحريك العمودين الزجاجيين رأسيا يمكن تغيير ارتفاع طبقتى المحلولين اللتين تمر خلالهما الحزم الضوئية . وبعد أن تمر كل حزمة ضوئية خلال المحلول الموجود فى الخلية ثم تخترق قعر العمود الزجاجى المصقول ، تنكسر بواسطة موشور خاص وتسقط على القسم الموافق من ساحة الرؤية عند الناظر .

يحرك العمودان الزجاجيان بالنسبة إلى الاسطوانتين بواسطة مجموعة من المسننات وبمقابض خاصة . أما درجة انغمار العمود الزجاجى فى الخلية وكذلك الارتفاع ، المتعلق بذلك ، لطبقة المحلول التى تمر خلالها الحزمة الضوئية ، فتقاس فى هذا الجهاز قياسا دقيقا جدا بواسطة ورنية خاصة .

وبناء على نتائج القياس يحسب تركيز المادة المدروسة فى المحلول من العلاقة التالية :

$$C_{tes} \times H_{tes} = C_{stan} \times H_{stan} \; ; \; C_{tes} = C_{stan} \times \frac{H_{stan}}{H_{tes}}$$

حيث C_{tes} تركيز المادة المراد تقديرها فى المحلول المدروس ،

C_{stan} تركيز هذه المادة نفسها فى المحلول القياسى ،

H_{tes} ارتفاع طبقة المحلول المدروس ،

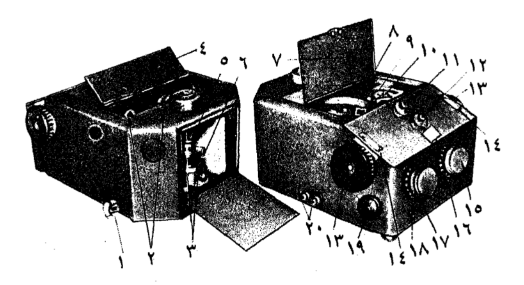
H_{stan} ارتفاع طبقة المحلول القياسى .

وتجدر الإشارة ، مع ذلك ، إلى أن درجة دقة القياس فى جميع الطرائق البصرية للتحليل اللونى تعتمد إلى حد كبير على مهارة المحلل الكيميائى نفسه .

الفوتومتر البصرى : إن تعيين تركيز المحاليل الملونة بطريقة التساوى يمكن أن يتم اعتمادا على حجب الحزم الضوئية المارة خلال المحلولين الملونين القياسى والمدروس. وترتبط الحواجب بأقراص حاسبة عليها لوحة تدريج تشير إلى قيم الكثافة الضوئية. ويشبه المخطط الضوئى لهذا الجهاز مخطط جهاز قياس اللون KOΛ – IM مع فارق واحد هو أن الحصول على إضاءة متساوية فى العينية لا يتم فيه بتحريك العمودين الزجاجيين ، وإنما بتغيير أبعاد الفتحة (بحجب الحزم الضوئية). ويعمل على هذا المبدأ الفوتومتر الشامل الأغراض ΦM-56 . وتحسب نتائج التحليل من العلاقة المذكورة على الصفحة ٣٥٨.

بند ١٣ – أجهزة قياس اللون الضوئية

إن أكثر الأجهزة الكهربائية الضوئية لقياس اللون استخداما فى الوقت الحاضر هى الأجهزة الضوئية المزودة بخليتين ضوئيتين. وتقاس فى هذه الأجهزة شدة



شكل ١٠٠. المظهر الخارجى لجهاز قياس اللون الضوئى ΦЭK-M : ١ – فيشة التيار الكهربائى ، ٢ – مرشح ضوئى ، ٣ ، ٦ – مسماران لضبط البؤرة ، ٤ – غطاء القسم المخصص للمرشحات الضوئية ، ٥ – مصباح كهربائى ، ٧ – غطاء القسم المخصص للخلايا ، ٨ – مقبض لغلق الستارة ، ٩ ، ١٦ – عدسات ، ١٠ – حامل الخلايا ، ١١ – مصحح ، ١٢ – كابح الجلفانومتر ، ١٣ – قرص ، ١٤ – لوحة القراءة ، ١٥ – مفتاح لتبديل المرشحات الضوئية ، ١٧ – مفتاح للضبط الدقيق ، ١٨ – مفتاح للضبط التقريبى ، ١٩ – مفتاح التبديل ، ٢٠ – طرفا توصيل الجلفانومتر

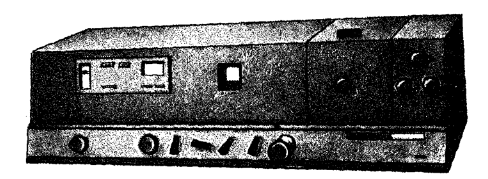
حزمتين ضوئيتين بعد مرورهما فى آن واحد خلال المحلول والمذيب . وتستقبل الخليتان الضوئيتان حزمتى الضوء المختلفتى الشدة فتنشأ من جراء ذلك تيارات كهربائية ضوئية مختلفة الشدة تسجل بواسطة الجلفانومتر . وأحيانا يعادل تيار إحدى الخليتين مع تيار الخلية الثانية بواسطة وسائل خاصة (كالحواجب ونظام المعادلة الكهربائية وغيرها) . وهنا يلعب الجلفانومتر دور جهاز الصفر ، أى أن إبرته تشير لحظة تعادل التيارين إلى تدريجة الصفر .

يمثل الشكل ١٠٠ منظرا عاما لجهاز من هذا النوع يسمى ФЭК-М حيث تقاس فيه شدة الحزم الضوئية بواسطة خلايا ضوئية من السلنيوم . ويعمل هذا الجهاز على مبدأ تعادل شدة حزمتين ضوئيتين بواسطة حاجب ذى فتحة وإسفين ضوئى . هذا ويرفق بالجهاز كتيب يتضمن شرحا مفصلا حول تصميمه وكيفية استخدامه .

وتعمل حسب هذا المخطط الضوئى أجهزة ضوئية لقياس اللون أكثر حداثة من الجهاز السابق مثل ФЭК-Н-57 و ФЭК-56. فى هذه الأجهزة مجموعة من تسعة مرشحات ضوئية (light filters) ذات نطاق ضيق ، الأمر الذى يوسع مجال استخدامها ويرفع من دقتها .

وهناك أجهزة أعقد من الأجهزة السابقة تسمى بالسبكتروفوتومترات (spectrophotometers) . فى هذه الأجهزة لا يقتصر تعيين الكثافة الضوئية على المحاليل الممتصة فى مجال الطيف المرئى وإنما يتعداه إلى تعيين هذه الكثافة للمحاليل غير الملونة الممتصة فى مجالى الطيف فوق البنفسجى وتحت الأحمر . وتتميز هذه الأجهزة فى أنه يمكن بواسطتها تعيين درجة امتصاص الضوء الوحيد اللون ، أى الضوء الوحيد الطول الموجى . وتلقى السبكتروفوتومترات السوفييتية مثل СФ-4 و СФ-4А و СФ-5 و СФД-2 و СФ-8 و СФ-9 و СФ-10 و СФ-16 وغيرها نجاحا رائعا وهى تستخدم على نطاق واسع . والسبكتروفوتومترات هى الأجهزة الوحيدة بين أجهزة قياس اللون الضوئية التى تؤمن أعلى دقة فى القياس . ونعرض على الشكل ١٠١ أحدث جهاز بين هذه الأجهزة هو السبكتروفوتومتر СФ-16 .

رسم المنحنى المعاير : عندما تجرى القياسات اللونية الضوئية بصورة دائمة ومستمرة ، فانه من غير الملائم لتعيين تركيز المحلول المدروس أن يقارن كل مرة الامتصاص الضوئى لهذا المحلول بالامتصاص الضوئى للمحلول القياسى . والأفضل فى هذه الحالة أن يرسم مسبقا ما يسمى بالمنحنى المعاير (calibration curve) . ويستعان لهذا الغرض بمجموعة من المحاليل القياسية المختلفة التركيز . وفى حال توفر مثل هذا المنحنى ، فانه يكفى لتعيين تركيز المحلول المدروس قياس امتصاصه للضوء ثم إيجاد التركيز الموافق لقيمة هذا الامتصاص على المنحنى المعاير .

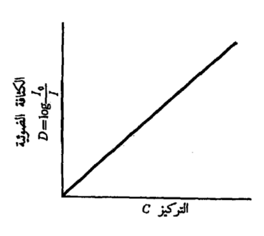


شكل ١٠١ . المظهر العام للسبكتروفوتومتر CФ-16

ولرسم المنحنى المعاير ، تحضر مجموعة من المحاليل القياسية تحوى كميات مختلفة من المادة المدروسة . فى البداية يحضر محلول قياسى يحوى كمية معينة تماما من هذه المادة ، ثم تنقل بالسحاحة إلى عدة دوارق حجمية سعة كل منها ١٠٠ ملل حجوم مختلفة من هذا المحلول القياسى والكواشف التى تكون مع المادة المدروسة مركبات ملونة . تخفف محتويات كل دورق حجمى بالماء المقطر ويكمل حجم المحلول حتى علامة التدريج . تقاس بواسطة جهاز قياس اللون الضوئى الكثافة الضوئية للمحاليل القياسية المحضرة وتنظم نتائج القياس على شكل جدول كما هو وارد أدناه :

رقم المحلول القياسى	١	٢	٣	٤	٥
كمية المادة المدروسة بالمليجرامات فى ١٠٠ ملل من المحلول	١	٤	٦	٨	١٠
الكثافة الضوئية	٠,١	٠,٤	٠,٦	٠,٨	١,٠

يرسم ، بناء على النتائج الحاصلة ، المنحنى المعاير لعلاقة الكثافة الضوئية للمحلول بتركيزه (شكل ١٠٢) . ويتم ذلك على ورقة مليمترية حيث تدرج على محور السينات قيم تركيز المحاليل القياسية وعلى محور الصادات قيم الكثافة الضوئية لهذه المحاليل . ثم ترسم من النقاط المعينة على المحورين خطوط موازية لكل محور ، فتتقاطع هذه الخطوط فى نقاط توصل فيما بينها بخط واحد يكون هو المنحنى المعاير.



شكل ١٠٢ . المنحنى المعاير لعلاقة الكثافة الضوئية بتركيز المادة الملونة

د ـ الأعمال المخبرية

بند ١٤ ـ تقدير كمية أيونات الحديديك بطريقة المطابقة (المعايرة اللونية)

يقوم التقدير اللونى لأيونات الحديديك على تفاعلها مع الأيونات NCS^- حيث ينجم عن ذلك ظهور معقدات من الحديد والثيوسيانات وهذه المعقدات تلون المحلول بلون أحمر دموى يشتد كلما ازدادت كمية الأيونات Fe^{3+} فى المحلول . ومن عيوب هذه الطريقة أن تركيب المعقدات قد يختلف تبعا لكمية الأيونات NCS^- فى المحلول (راجع الجزء الأول «التحليل الكيفى» الباب الرابع ، بند ٢٥) .

إن هذا التفاعل حساس جدا ، وهو يسمح بتعيين الحديد عندما تبلغ كميته فى المحلول ١٠^-٧^ جم/ملل .

وإذا أضفنا إلى المحلول الحاوى على ثيوسيانات الحديد قليلا من الكحول الايسوأميلى وحركنا المخلوط جيدًا نرى أن ثيوسيانات الحديد يذوب فى الكحول . والكحول الايسوأميلى لا يمتزج مع الماء ، لذا تطفو الطبقة الملونة على السطح .

وعادة ما يكون حجم الكحول المضاف قليلا . وعليه يكون تركيز ثيوسيانات الحديد فيه أكبر بكثير منه فى المحلول المائى كله مما يجعل حساسية الطريقة تزداد أثناء القياس اللونى للمحلول الكحولى .

الكواشف : تحتاج عملية القياس إلى الكواشف التالية :

محلول قياسى من ملح الحديد يحوى ٠,١ ملجم/ملل من Fe^{3+}.

محلول من ثيوسيانات الأمونيوم تركيزه ٢٥٪ .

حمض نيتريك كثافته ١,١٥ جم/سم^{3} .

كحول أيسواميلى .

تحضير محلول قياسى من ملح الحديد : تؤخذ وزنة قدرها ٠,٨٦٤ جم من شب الحديد الأمونيومى النقى كيميائيا وتذاب فى الماء ، ويحمض المحلول بـ ٤ ـ ٥ ملل من حمض الكبريتيك ذى الكثافة ١,٨٤ جم/سم^{3} ويكمل الحجم بالماء المقطر حتى ١ لتر ثم يخض المحلول جيدا . تنقل ١٠ ملل من المحلول الناتج إلى دورق حجمى سعته ١٠٠ ملل حيث تخفف هناك بالماء المقطر . عندئذ يحتوى المليلتر الواحد من المحلول المحضر بهذه الطريقة على ٠,١ ملجم من الحديد . هذا ولا يصلح المحلول المذكور للاستعمال إلا يوم تحضيره فقط .

طريقة العمل : ينقل بالماصة إلى كأس سعته ١٠٠ ملل ٣ ـ ٥ ملل من المحلول المراد تحليله ، ويضاف إليها ٥٠ ملل من الماء المقطر و ٠,٥ ملل من حمض النيتريك ذى الكثافة ١,١٥ جم/سم^{3} . يغلى المخلوط حوالى دقيقتين ثم يترك ليبرد . ينقل المحلول الناتج إلى أسطوانة مدرجة سعتها ١٠٠ ملل ومزودة بسدادة مسنفرة حيث يضاف إليه ٥ ملل من محلول NH_4NCS ذى التركيز ٢٥٪ و ١٠ ملل من الكحول الايسوأميلى ، ثم يخض المخلوط جيدا .

تؤخذ أسطوانة مدرجة أخرى كالأسطوانة السابقة تماما ويسكب فيها ٥٠ ملل من الماء المقطر ثم يضاف إليها ٥ ملل من محلول NH_4NCS ذى التركيز ٢٥٪ و ١٠ ملل من الكحول الايسوأميلى ويخض المخلوط جيدا . يضاف إلى هذا المحلول ، الحاوى على جميع الكواشف المستخدمة فى هذه العملية ، باستثناء

الحديد ، من سحاحة ميكروئية مع التحريك المستمر نقطة فنقطة من المحلول القياسى لملح الحديد إلى أن يصبح لون الطبقة الكحولية فى هذا المحلول مماثلا للون الطبقة الكحولية فى الأسطوانة الحاوية على المحلول المراد تحليله .

حساب نتيجة التحليل : إذا علمنا كمية المحلول القياسى لملح الحديد المضافة من السحاحة الميكروئية استطعنا حساب كمية الحديد فى المحلول المراد تحليله . ويحسب تركيز أيونات الحديديك (بالجرام/لتر) من العلاقة التالية :

$$C_{Fe} = \frac{VT_{Fe}}{V_1} \times 1000$$

حيث V حجم المحلول القياسى لملح الحديد المضاف من السحاحة الميكروئية ، مقدرًا بالمليلتر ،

T_{Fe} عيار المحلول القياسى لملح الحديد ، مقدرا بالجرام/مليلتر ،

V_1 الحجم المأخوذ للعملية من المحلول المراد تحليله ، مقدرا بالمليلتر .

بند ١٥ ـ تقدير كمية التيتانيوم

يعتمد تقدير كميات ضئيلة من التيتانيوم بالطريقة اللونية الضوئية على تفاعل أيونات التيتانيوم مع فوق أكسيد الهيدروجين حيث يتكون من جراء ذلك مركب معقد ملون بلون أصفر (راجع الجزء الأول «التحليل الكيفى» الباب الرابع ، بند ٣١) .

إن هذا التفاعل حساس جدًا ، ويسمح بتقدير التيتانيوم عندما لا يتجاوز تركيزه ١٠$^{-٥}$ جم/ملل .

ومن عيوب هذه الطريقة أن ازدياد قيمة الـ pH يؤدى إلى تشكل مركبات غير ملونة ، كما أن وجود أيونات الكبريتات فى المحلول يضعف اللون الأصفر ، أضف إلى ذلك أن الفلوريدات والفوسفات والأيونات الملونة كأيونات الحديد والنحاس والكوبلت والنيكل وبعض العناصر الأخرى تعرقل هى الأخرى عملية التقدير .

الكواشف : تحتاج العملية إلى الكواشف التالية :

محلول قياسي من كبريتات التيتانيوم يحوى ٠,١ ملجم/ملل محسوبة على أساس TiO_2 .

محلول من حمض الكبريتيك تركيزه ٢ ع .

محلول من فوق أكسيد الهيدروجين تركيزه ٣٪ .

بيروكبريتات البوتاسيوم .

حمض الفوسفوريك ذو الكثافة ١,٧ جم/سم^3 .

تحضير محلول قياسي من كبريتات التيتانيوم : تؤخذ وزنة قدرها ٠,١ جم من ثانى أكسيد التيتانيوم النقى كيميائيا وتصهر فى بوتقة مع ٤ ـ ٥ جم من بيروكبريتات البوتاسيوم . تذاب الصهارة الناتجة فى ٢٠٠ ملل من حمض الكبريتيك المخفف (١ : ١) ثم يخفف المحلول بالماء المقطر حتى ١ لتر ، فيحصل عندئذ على محلول تركيزه ٢ ع تقريبا بالنسبة إلى حمض الكبريتيك . يخض المحلول الناتج جيدا ، فيكون كل مليلتر منه موافقا لـ ٠,١ ملج من TiO_2.

طريقة العمل : يضاف إلى المحلول المدروس الحاوى على أيونات التيتانيوم ، والموجود فى دورق حجمى سعته ٢٥ ملل بضع نقاط من محلول فوق أكسيد الهيدروجين ذى التركيز ٣٪ ، ثم يكمل الحجم فى الدورق حتى علامة التدريج بمحلول من حمض الكبريتيك تركيزه ٢ ع . وبعد ذلك تعين الكثافة الضوئية D للمحلول بواسطة جهاز قياس اللون الضوئى مستخدمين لهذا الغرض مرشحا ضوئيا يبلغ نطاق إمراره ٤٠٠ ـ ٥٠٠ نانومتر . ومن الممكن إجراء القياس إما بمقارنة لون المحلول الناتج بلون المحلول القياسى فى جهاز قياس اللون بالغمر أو بالاستعانة بطريقة المعايرة اللونية (راجع بند ١١) .

وينصح بتفادى وجود فائض كبير من فوق أكسيد الهيدروجين نظرا لأن الأخير يتفكك معطيا غاز الأكسيجين ، الذى تتوضع عندئذ فقاعاته على جدران الخلية مما يؤدى إلى ارتكاب خطأ عند قياس الكثافة الضوئية للمحلول .

وفى حال وجود أيونات الحديديك تضاف إلى كل من المحلول المدروس والمحلول القياسى ٥ نقاط من حمض الفوسفوريك بغية حجب أيونات الحديد التى تعيق تعيين التيتانيوم .

هذا وتحسب كمية التيتانيوم من المنحنى المعاير الذى يرسم اعتمادا على سلسلة من المحاليل القياسية المحضرة من المحلول القياسى الأصلى (راجع بند ١٣) .

حساب نتيجة القياس : إذا علمنا كمية ثانى أكسيد التيتانيوم A (بالمليجرامات) التى نحصل عليها من المنحنى المعاير ، استطعنا حساب النسبة المئوية للتيتانيوم (x) :

$$x = \frac{A \times 100}{a}$$

حيث a وزنة العينة المدروسة مقدرة بالمليجرامات .

وعندما يتم التحليل فى جهاز قياس اللون بالغمر تحسب النتيجة من العلاقة الواردة فى بند ١٢ .

الباب السابع

مبادئ معايرة المحاليل اللامائية

بند ١ ـ مفهوم المحاليل اللامائية

يلجأ الكيميائيون إلى المذيبات اللامائية عند التعامل بمواد لا تذوب فى الماء أو تتفكك فيه أو تكون معه مستحلبات ثابتة لا تترقق .

ولإذابة مختلف المواد فى المذيبات اللامائية ، يستعان غالبا بكل من حمض الخليك اللامائى ورابع كلوريد الكربون والكلوروفورم والاسيتونتريل والجليكول والكحول الأثيلى والديوكسان والأسيتون والميثيل إثيل كيتون والبيريدين والأثيلين ثنائى الأمين والنشادر السائل وثنائى ميثيل فورماميد وغيرها .

وبناء على نظرية التفكك الألكتروليتى ، فان المواد الذوابة فى الماء تتعرض بهذه الدرجة أو تلك إلى تفكك ألكتروليتى . وتسمى الألكتروليتات التى تتفكك فى المحاليل المائية مكونة أيونات الهيدروجين H^+ أو أيونات الهيدرونيوم H_3O^+ بالأحماض ، بينما تسمى الألكتروليتات التى تكون فى المحاليل المائية أيونات الهيدروكسيل بالقواعد . ويؤدى تفاعل أيونات الهيدروجين مع أيونات الهيدروكسيد إلى ظهور جزيئات محايدة من الماء .

وطبيعى أن نتساءل : هل تنطبق التعاريف المذكورة أعلاه على المحاليل اللامائية ؟ فقد ثبت فى الوقت الحاضر أنه يوجد ، إلى جانب الماء ، عدد كبير من المذيبات العضوية واللاعضوية التى تعطى بنتيجة التفكك أيونات تشبه بطبيعتها الأيونات المتكونة أثناء التفكك الألكتروليتى للماء .

أمثلة : تفكك الماء :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH$$

$$H^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+$$

هيدرونيوم

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

تفكك النشادر السائل :

$$NH_3 \rightleftharpoons H^+ + NH_2^-$$

$$H^+ + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+$$

أمونيوم

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

تفكك حمض الخليك اللامائى:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

$$H^+ + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+$$

أسيتونيوم

$$2CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + CH_3COO^-$$

تكوّن أيونات الهيدروجين ، بفضل قدرتها على الارتباط مع جزيئات المذيبات فى المحاليل ، أيونات موجبة متذاوبة . فهى تكون فى الماء أيونات الهيدرونيوم H_3O^+ وفى النشادر السائل أيونات الأمونيوم NH_4^+ وتكون مع جزيئات حمض الخليك أيونات الأسيتونيوم $CH_3COOH_2^+$ ومع جزيئات البيريدين أيونات البيريدينيوم $C_5H_5NH^+$ وهلم جرا .

وهذا يعنى أن أيونات الأمونيوم تسلك فى النشادر السائل سلوكا مماثلا لسلوك أيونات الهيدرونيوم فى المحلول المائى . فمثلاً يسلك كلوريد الأمونيوم NH_4Cl المذاب فى النشادر السائل سلوك HCl المذاب فى الماء ، أى أنه يعتبر حمضًا قويًا هناك . ويسلك أميد البوتاسيوم KNH_2 فى النشادر السائل سلوكًا مماثلاً لسلوك KOH فى

المحلول المائى ، أى أنه يعتبر قاعدة قوية هناك . وتظهر خواص قاعدية واضحة عند أسيتات الصوديوم CH_3COONa المذابة فى حمض الخليك اللامائى .

ويمكن إثبات ذلك بأن KOH و KNH_2 و CH_3COONa تسلك بالنسبة إلى دليل الفينولفثالين فى الأوساط الموافقة سلوك المواد القلوية ، فهى تعادل الأحماض وتتمتع بموصلية كهربائية عالية وغير ذلك . ويسلك كل من HCl وNH_4Cl وما شابهها فى الأوساط المناسبة سلوك الحمض بالنسبة إلى الأدلة ، فهى تعادل القواعد وتتمتع بموصلية كهربائية عالية وغير ذلك .

إذن ، فالخواص الحمضية ليست وقفا على المركبات التى تحتوى على أيونات الهيدروجين كما أن الخواص القاعدية ليست مقتصرة على المركبات الحاوية على أيونات الهيدروكسيل فقط ، بل إن هناك مواد أخرى تتمتع بهذه الخواص أيضا .

مقارنة بعض تفاعلات التعادل الجارية فى المحاليل المائية بتفاعلات مماثلة لها تجرى فى الأوساط اللامائية : يتضح التشابه بين تفاعلات التعادل فى كل من الماء والنشادر السائل وحمض الخليك اللامائى من مقارنة التفاعلات التالية :

فى الماء :

$$H_3O^+ + KOH \longrightarrow 2H_2O + K^+ \quad (1)$$

$$H_3O^+ + (C_2H_5)_4NOH \longrightarrow 2H_2O + (C_2H_5)_4N^+ \quad (2)$$

هيدروكسيد

رباعى اثيل الأمونيوم

$$OH^- + HClO_4 \longrightarrow H_2O + ClO_4^- \quad (3)$$

فى النشادر السائل :

$$NH_4^+ + KNH_2 \longrightarrow 2NH_3 + K^+ \quad (1)$$

$$NH_4^+ + (C_2H_5)_4NOH \longrightarrow NH_3 + H_2O + (C_2H_5)_4N^+ \quad (2)$$

$$NH_2^- + HClO_4 \longrightarrow NH_3 + ClO_4^- \quad (3)$$

فى حمض الخليك اللامائى :

$$CH_3COOH_2^+ + CH_3COOK \longrightarrow 2CH_3COOH + K^+ \qquad (1)$$

$$CH_3COOH_2^+ + (C_2H_5)_4NOH \longrightarrow CH_3COOH + H_2O + (C_2H_5)_4N^+ \qquad (2)$$

$$CH_3COO^- + HClO_4 \longrightarrow CH_3COOH + ClO^- \qquad (3)$$

بند ٢ ــ المفهوم الحديث للأحماض والقواعد والأملاح

تعزى حمضية المحاليل وقلويتها إلى وجود : (أ) أيونات الهيدروجين أو الهيدروكسيل فى المحلول المائى ؛ (ب) أيونات الأمونيوم أو أيونات الأميد فى النشادر السائل ؛ (جـ) أيونات الاسيتونيوم أو أيونات الأسيتات فى حمض الخليك اللامائى .

وبمقتضى ذلك ، فان أيونات الهيدروجين تتعادل بأيونات الهيدروكسيل فى وسط مائى ، وتتعادل أيونات الأمونيوم بأيونات الأميد فى وسط من النشادر السائل ، كما يمكن أن تتعادل أيونات الأسيتونيوم بأيونات الأسيتات فى حمض الخليك اللامائى . وبامكان قاعدة قوية كهيدروكسيد رباعى اثيل الأمونيوم أن تعادل أيونات الهيدروجين فى المحاليل المائية وأيونات الأمونيوم فى النشادر السائل وأيونات الاسيتونيوم فى حمض الخليك اللامائى . كما أن الأحماض القوية كحمض فوق الكلوريك تستطيع معادلة أيونات الهيدروكسيل فى المحاليل المائية وأيونات الأميد فى النشادر السائل وأيونات الأسيتات فى حمض الخليك اللامائى .

إذن ، ففى الأمثلة المذكورة أعلاه يكون KNH_2 فى النشادر السائل قاعدة قوية بقدر ما أن KOH قاعدة قوية فى المحلول المائى . ويكون CH_3COOK فى حمض الخليك اللامائى قاعدة قوية مثل KNH_2 فى النشادر السائل وKOH فى المحلول المائى .

ويرافق الكثير من تفاعلات تعادل الأحماض والقواعد فى مختلف المذيبات تشكل جزيئات من المذيب المعنى .

ففى الماء :

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

الحمض القاعدة الملح المذيب

وفى النشادر السائل :

$$NH_4Cl + KNH_2 \longrightarrow KCl + 2NH_3$$

الحمض القاعدة الملح المذيب

وفى حمض الخليك اللامائى :

$$HClO_4 + CH_3COOK \longrightarrow KClO_4 + CH_3COOH$$

الحمض القاعدة الملح المذيب

وفى ثانى آكسيد الكبريت السائل :

$$SOCl_2 + K_2SO_3 \longrightarrow 2KCl + 2SO_2$$

الحمض القاعدة الملح المذيب

وبناء على ذلك ، فان KNH_2 فى النشادر السائل و CH_3COOK فى حمض الخليك اللامائى و K_2SO_3 فى ثانى أكسيد الكبريت السائل ليست أملاحا مثلها أن KOH ليس ملحا فى المحلول المائى .

إذن ، فالأملاح هى تلك الألكتروليتات التى لا تشكل أيونات مماثلة لأيونات المذيب . وعليه فإن NH_4Cl الذى يعتبر ملحا فى المحلول المائى ، ليس ملحا فى النشادر السائل مثلها أن NaF ليس ملحا فى فلوريد الهيدروجين السائل .

أما الأحماض أو القواعد ، فهى مركبات كيميائية تعطى كاتيونات أو أنيونات مماثلة لكاتيونات وأنيونات المذيب .

فمثلا ، يتفكك النشادر السائل معطيا الأيونات (NH_4^+ و NH_2^-) . إذن فالحمض هنا هو NH_4Cl الذى يعطى كاتيونات الأمونيوم (NH_4^+) ، أما القاعدة فهى KNH_2 الذى يعطى الأيونات NH_2^- .

ينتج من هنا أن الأحماض والقواعد مع ما تتصف به من خواص مميزة لا توجد فقط فى المحاليل المائية ، التى تنشأ فيها حالة من التوازن الدينامى بين أيونات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيل ، وإنما توجد أيضا فى المحاليل اللامائية حيث لا يتوفر مثل هذا التوازن .

اذن ، فان تعريف الأحماض والقواعد بأنها ألكترولينات تتفكك معطية أيونات من الهيدروجين أو الهيدروكسيل ليس كافيا لكى يسرى على المحاليل اللامائية .

بند ٣ - تأثير المذيب على خواص المادة المذابة .

تسلك بعض المواد سلوك الأحماض فى مذيب ما وسلوك القواعد فى مذيب آخر . وهنالك مركبات تتصرف كقواعد فى بعض الأوساط وكأحماض فى أوساط أخرى . وأخيرا يصادف أن بعض المواد تظهر خواص حمضية أو قاعدية فى المحاليل اللامائية بالرغم من أن معلوماتنا العادية عنها تؤكد أنها لا تمت بصلة إلى الأحماض والقواعد .

إن سلوك هذه المادة أو تلك فى المحلول لا يتعلق بخواصها فحسب ، بل ويتعلق بخواص المذيب المعنى أيضا .

تصنيف المذيبات حسب خواصها فى أخذ ومنح البروتونات : يميز تبعا للخواص الحمضية القاعدية بين المذيبات التالية :

(أ) المذيبات الأمفوترية أوالأمفيبروتية (المذيبات المذبذبة) (H_2O ، CH_3OH ، C_2H_5OH وغيرها) . وهى مواد ذات طابع أمفوترى (أى مذبذب) تلعب دور القواعد بالنسبة إلى الأحماض ودور الأحماض بالنسبة إلى القواعد .

تتميز جزيئات المذيبات الأمفوترية (المذبذبة) بقدرتها على منح بروتوناتها (مانحة البروتون) وأخذ بروتونات أخرى (آخذة البروتون) . فالماء H_2O ، مثلا ، يعطى البروتونات لكل من NH_3 و N_2H_4 و CH_3NH_2 ويأخذ البروتونات من HCl و H_2SO_4 و CH_3COOH :

$$\underset{\text{المذيب}}{NH_3 + H_2O} \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

وهنا تلعب جزيئات الماء دور المانح للبروتونات ؛

$$\underset{\text{المذيب}}{HCl + H_2O} \rightleftharpoons HCl \cdot H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

وهنا تعتبر جزيئات الماء بمثابة آخذ أو متقبل للبروتونات .

(ب) المذيبات الحمضية أو المانحة للبروتونات (HF و H_2SO_4 و HCOOH و CH_3COOH وغيرها) . وهى مواد ذات طابع حمضى .

تتميز جزيئات المذيبات الحمضية بميلها غالبا إلى منح بروتوناتها بيد أنها تأخذ البروتونات من جزيئات الأحماض القوية . فمثلا ، يعطى CH_3COOH البروتونات إلى القواعد الضعيفة والقوية (كالنشادر والبيريدين وهيدروكسيد رباعى اثيل الأمونيوم وغيرها) ويأخذ البروتونات من الأحماض (HCl و HI و H_2SO_4) :

$$\underset{\text{المذيب}}{CH_3COOH} + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + CH_3COO^-$$

وهنا يظهر CH_3COOH خواص حمضية حيث يلعب دور المانح للبروتونات .

وتظهر الخواص القاعدية عند CH_3COOH لدى تفاعله مع حمض يوديد الهيدروجين حيث يلعب هنا دور الآخذ أو المتقبل للبروتونات :

$$CH_3COOH + HI = CH_3COOH_2^+ + I^-$$

(جـ) المذيبات القاعدية أو المتقبلة للبروتونات (NH_3 ، N_2H_4 ، $H_2NCH_2CH_2NH_2$ وغيرها) . وهى مواد ذات طابع قاعدى .

تتميز جزيئات المذيبات القاعدية بألفة (affinity) واضحة نحو البروتون ، لذا فهى تستطيع ضم البروتونات .

ولا تستطيع انتزاع البروتونات من جزيئات المذيب القاعدى سوى جزيئات القواعد القوية جدًا .

(د) المذيبات اللابروتونية الخاملة (C_6H_6 و C_6H_{12} و CCl_4 وغيرها) . وهى مواد ذات طابع محايد ، فجزيئاتها لا تستطيع منح أو أخذ البروتونات .

لا تتفكك جزيئات المذيبات المحايدة (اللابروتونية) ، كما أن الأحماض أو القواعد المذابة فى هذه المذيبات لا تتفكك إلى أيونات أو قد تتفكك بنسبة ضئيلة .

وكلما اشتدت الخواص القاعدية للمذيب ازداد تأثيره على الأحماض الضعيفة . فنرى ، مثلا ، أن حمض البروسيك ، الذى يعتبر حمضا ضعيفا جداً فى المحلول المائى ، يصبح فى النشادر السائل قويا كقوة حمض النيتريك فى المحلول المائى .

وكلما اشتدت الخواص الحمضية للمذيب ازداد تأثيره على القواعد الضعيفة . فنرى ، مثلا ، أن الأنيلين ، الذى يعتبر قاعدة ضعيفة فى الماء ، يظهر خواص قاعدية قوية فى وسط من حمض الخليك اللامائى . وحتى حمض الكربوليك (الفنول) يسلك كقاعدة واضحة فى فلوريد الهيدروجين السائل .

بيد أن مفهوم المذيب «المتقبل للبروتونات» أو «المانح للبروتونات» يجب النظر إليه كمفهوم نسبى فقط . فنى الماء يكون حمض الخليك مانحا للبروتون :

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

ويكون متقبلا للبروتون فى فلوريد الهيدروجين السائل :

$$HF + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + F^-$$

إن سلوك مادة ما فى المحلول يتعين «بألفتها إلى البروتون» . فنى جملة من المواد المتفاعلة فيما بينها ، يكون الحمض هو المادة التى تربط البروتون ربطا أقل متانة منه عند المواد الأخرى . أما القاعدة فهى المادة التى تتميز بألفة أكبر إلى البروتون .

ويمكن ترتيب بعض المواد من حيث طاقة ألفتها إلى البروتون (كيلو سعر/مول) حسب السلسلة التالية :

$$NH_2^-(419\ kcal/mole) > OH^-\ (383\ kcal/mole) > NH_3(214\ kcal/mole) >$$
$$> H_2O(186\ kcal/mole) > C_2H_4(174\ kcal/mole)$$

ويظهر من هنا أن القاعدة الأقوى هى الأيونات NH_2^- التى تتفوق على أيونات الهيدروكسيل من حيث قوة ألفتها إلى البروتونات .

وتتعلق قدرة المادة المذابة على منح أو أخذ البروتونات بطبيعة المذيب .

وهكذا نرى أن القدرة على منح البروتونات عند بعض المواد المذابة فى مذيب محايد كالبنزول مثلا تتضاءل حسب الترتيب التالى : HCl ، CCl_3COOH ، $CHCl_2COOH$ ، $CH_2ClCOOH$ ، $HCOOH$ ، C_6H_5COOH ، CH_3COOH .

تحتوى محاليل الألكتروليتات فى المذيبات اللامائية السائلة ، بالإضافة إلى الأيونات العادية ، على أيونات وجزيئات أخرى تتكون من جراء تفاعل المادة المذابة مع المذيب . وينعكس تأثير الخواص الذاتية للمذيب على كل من الموصلية الكهربائية للألكتروليتات وحالة الأيونات فى المحلول واتجاه التفاعلات والخواص الكيميائية للمادة المذابة وغيرها .

إن ما يستحق الاهتمام فى المحاليل اللامائية لبعض المواد هو ظهور خواص غير عادية تختلف عن خواص هذه المواد فى المحاليل المائية .

فالبولينا (urea) ، مثلا ، تتمتع فى المحاليل المائية بخواص قاعدة ضعيفة جدا ولكنها تسلك سلوك الحمض فى النشادر السائل وسلوك قاعدة أقوى فى حمض الخليك اللامائى . إذن تستطيع البولينا التى تتفاعل كقاعدة ضعيفة فى المحاليل المائية أن تتفاعل مع القواعد فى النشادر السائل ومع الأحماض فى حمض الخليك اللامائى .

ويفسر هذا السلوك غير العادى للبولينا فى مختلف المذيبات بأن الماء يعتبر مانحا للبروتونات ، أما النشادر السائل فيعتبر مذيبا متقبلا للبروتونات وهو يظهر ميلا واضحا لأخذ البروتونات من البولينا :

$$H_2NCONH_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2NCONH_3^+ + OH^-$$

$$H_2NCONH_2 + NH_3 \rightleftharpoons H_2NCONH^- + NH_4^+$$

ويعتبر حمض الخليك اللامائى مانحا للبروتونات بالنسبة إلى المواد التى ينتزع منها الماء البروتونات ، كما يعتبر فلوريد الهيدروجين السائل فى هذه الحالة مانحا للبروتونات بدرجة أكبر منها عند حمض الخليك . ولهذا فإن البولينا والأمينات الأخرى وكذلك الكحولات وحتى حمض الخليك وحمض الفورميك والفنولات ، التى تتصرف جميعها كأحماض فى المحاليل المائية ، تلعب دور القواعد فى فلوريد الهيدروجين السائل :

$$C_6H_5OH + HF \rightleftharpoons C_6H_5OH_2^+ + F^-$$

إذن ، فقوة أية قاعدة تزداد بازدياد حمضية المذيب ، كما أن قوة أى حمض تزداد بازدياد قاعدية المذيب أيضاً . وترتبط قوة القاعدة أو الحمض بالقيمة العددية لثابت العزل الكهربائى للمذيب (dielectric constant) . وأخيراً تتعين قوة الحمض أو القاعدة إلى حد كبير بالحاصل الأيونى (ثابت التفكك البروتونى الذاتى autoprotolysis) للمذيب K_s ؛ أما مدى سلم الـ pH للمذيب المعنى فيتوقف على دليل ثابت التفكك الذاتى pK_s :

$$[H_3O^+]\,[OH^-] = K_W \quad (\text{للماء})$$

$$[H_2M^+]\,[M^-] = K_S \quad (\text{للمذيب HM})$$

$$pK_S = -\log K_S$$

$$pK_W = -\log K_W = -\log 10^{-14} = 14 \quad (\text{للماء})$$

$$pK_S = -\log K_S = -\log 10^{-10} = 10 \quad (H_2F_2)$$

$$pK_S\ (\text{أسيتونيتريل}) = 32.52\ ;\ pK_S\ (C_2H_5OH) = 19.14$$

فعل المفاضلة والتسوية عند المذيبات : بالإضافة إلى التصنيف المذكور أعلاه حسب خواص منح أو أخذ البروتونات ، تصنف المذيبات اللامائية حسب درجة تأثيرها على قوة الأحماض والقواعد والأملاح وحسب قدرتها على تغيير النسب فى قوة الألكتروليتات بالمقارنة مع نسبها فى المحاليل المائية . وهنا يميز بين المذيبات التى تسوى مجموعة معينة من الألكتروليتات (levelling solvents) والمذيبات التى تفاضل بين هذه الألكتروليتات (differentiating solvents) .

تنتمى إلى مذيبات التسوية المذيبات التى تتساوى فيها قوة الأحماض أو القواعد . فنرى ، مثلاً ، أن جميع الأحماض تصبح متساوية القوة فى النشادر السائل بينما تتساوى القواعد ، كقاعدة عامة ، فى محاليل حمض الخليك اللامائى .

وتنسب إلى مذيبات المفاضلة المذيبات التى تظهر فيها اختلافات كبيرة فى قوة الأحماض أو القواعد . وكل مذيب يتمتع إلى حد ما بخواص مفاضلة ومسوية بالنسبة إلى مجموعات معينة من الألكتروليتات .

وتتضح بفضل أثر المفاضلة المزية الأساسية لاستخدام المحاليل اللامائية . وهى تتلخص فى أنه يمكن فى وسط من هذه المحاليل أن نعاير بالمفاضلة (فرزا) مخاليط متعددة المكونات من مواد لا يمكن معايرتها فى المحاليل المائية . فمثلاً يمكن فى المحاليل اللامائية أن تعاير فرزا مخاليط ثنائية وثلاثية ورباعية وخماسية وسداسية المكونات من وزنة واحدة من العينة المدروسة .

بند ٤ ـ المعايرة الحمضية القاعدية فى المحاليل اللامائية

يمكن ، اعتماداً على تأثير المذيبات اللامائية على خواص الألكتروليتات المذابة ، أن تجرى فى محاليل لامائية المعايرة الحمضية القاعدية لمواد لا تتعاير فى المحاليل المائية .

ويمكن تمثيل العمليات الجارية أثناء معايرة القواعد بالأحماض فى وسط المذيبات المانحة للبروتونات بالمعادلات التالية (R ـ شق المركب العضوى) :

$$RNH_2 + CH_3COOH \rightleftharpoons RNH_3^+ + CH_3COO^-$$

$$HClO_4 + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + ClO_4^-$$

$$CH_3COOH_2^+ + CH_3COO^- \rightleftharpoons 2CH_3COOH$$

$$RNH_3^+ + ClO_4^- \rightleftharpoons RNH_2 \cdot HClO_4$$

$$\overline{RNH_2 + HClO_4 \longrightarrow RNH_2 \cdot HClO_4}$$

قاعدة   حمض   ملح

أما العمليات الجارية أثناء معايرة الأحماض بالقواعد فى المذيبات اللامائية فتمثل بالمعادلات التالية ، وذلك أثناء المعايرة فى وسط من الميثيل اثيل كيتون :

$$HAn + (CH_3)(C_2H_5)C{=}O \rightleftharpoons (CH_3)(C_2H_5)C{=}OH^+ + An^-$$

ميثيل اثيل كيتون

$$(C_2H_5)_4NOH + \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C{=}O \rightleftharpoons (C_2H_5)_4\overset{+}{N} + H_2O + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3{-}CH \end{matrix}\!\!>\!C{-}\bar{O}$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C{=}\overset{+}{O}H + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3{-}CH \end{matrix}\!\!>\!C{-}\bar{O} \rightleftharpoons 2\ \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C{=}O$$

$$(C_2H_5)_4\overset{+}{N} + An^- \rightleftharpoons (C_2H_5)_4NAn$$

$$HAn + (C_2H_5)_4NOH \longrightarrow (C_2H_5)_4NAn + H_2O$$

حمض   قاعدة   ملح

بند ٥ ـ معايرات الأكسدة والاختزال فى المحاليل اللامائية

بالإضافة إلى المعايرة الحمضية القاعدية ، يمكن أن تجرى فى المحاليل اللامائية معايرة المؤكسدات والمختزلات أيضاً . ويوجه اهتمام خاص هنا حول المعايرة فى أوساط لامائية لمواد لا تذوب فى الماء ، أهمها المركبات العضوية .

وتجرى المعايرة اللامائية للمؤكسدات والمختزلات فى وسط من حمض الخليك اللامائى كما تستخدم لهذا الغرض بعض المذيبات العضوية التى لا تتأثر بالمؤكسدات والمختزلات .

تستخدم محاليل البرمنجنات والكرومات وأنهدريد الكروميك ومركبات الرصاص الرباعى التكافؤ (رباعى أسيتات الرصاص) وغيرها كمواد مؤكسدة أثناء المعايرة فى الأوساط اللامائية ، بينما تستخدم مركبات الكروم الثنائى التكافؤ ومركبات التيتانيوم الثلاثى التكافؤ وبعض المركبات العضوية كمواد مختزلة .

ويمكن تمثيل تفاعلات الأكسدة والاختزال التى تجرى أثناء هذه المعايرة بالمعادلات التالية :

$$C_6H_8O_6 - 2e^- \rightleftharpoons C_6H_6O_6 + 2H^+$$

حمض الأسكوربيك   حمض الأسكوربيك المنزوع منه الهيدروجين

$$Pb(CH_3COO)_4 + 2e^- \longrightarrow Pb^{2+} + 4CH_3COO^-$$

رباعى أسيتات الرصاص

$$2H^+ + 2CH_3COO^- \longrightarrow 2CH_3COOH$$

$$C_6H_8O_6 + Pb(CH_3COO)_4 \rightarrow C_6H_6O_6 + Pb(CH_3COO)_2 + 2CH_3COOH$$

بند ٦ ـ طرائق تقدير الأملاح فى المحاليل اللامائية

يسهل فى المحاليل اللامائية تقدير أملاح الأحماض العضوية واللاعضوية كل على حدة أو فى مخاليط منها وكذلك مخاليط الأملاح مع الأحماض أو القواعد.

معايرة الأملاح فى حمض الخليك اللامائى : يمكن أن يعاير العديد من أملاح الأحماض العضوية واللاعضوية (الأسيتات مثلاً) كقواعد فى وسط حمض الخليك اللامائى ، وذلك بواسطة حمض فوق الكلوريك :

$$\underset{\text{قاعدة}}{CH_3COONa} + \underset{\text{حمض}}{HClO_4} \xrightarrow{CH_3COOH} \underset{\text{ملح}}{NaClO_4} + \underset{\text{مذيب}}{CH_3COOH}$$

أما الأملاح الأخرى فيمكن أن تحول بفعل أسيتات الزئبق والرصاص والباريوم إلى أسيتات تسلك سلوك القواعد فى حمض الخليك اللامائى :

$$\underset{\text{حمض}}{2NaCl} + Hg(CH_3COO)_2 \longrightarrow HgCl_2 + \underset{\text{قاعدة}}{2CH_3COONa}$$

ثم تعاير هذه الأسيتات بحمض فوق الكلوريك .

وبهذه الطريقة يمكن تقدير كمية مختلف الأملاح ، مع أن مخاليطها تعاير بصورة منفصلة فى حالات خاصة فقط .

معايرة الأملاح فى وسط من الجليكول : تعتمد هذه الطريقة على ترسيب أيونات الفلز أولاً على شكل أكاسيد أو هيدروكسيدات أوكربونات ، ومن ثم إذابة الراسب فى حمض الخليك اللامائى . يبخر محلول الأسيتات المتكون ،

ويذاب الناتج فى الجليكول ($HOCH_2CH_2OH$) والكحول البروبيلى (C_3H_7OH) ، ثم يعاير بحمض فوق الكلوريك أو كلوريد الهيدروجين المذابين فى المذيب نفسه .

ويمكن تبيان عملية معايرة الأملاح فى وسط الجليكول بالمعادلات التالية :

$$BaCl_2 + NaCO_3 \rightarrow \downarrow BaCO_3 + 2NaCl$$

$$BaCO_3 + 2CH_3COOH \rightarrow Ba\,(CH_3COO)_2 + H_2O + CO_2$$

$$Ba\,(CH_3COO)_2 + 2HClO_4 \xrightarrow{HOCH_2CH_2OH + C_3H_7OH} Ba\,(ClO_4)_2 + 2CH_3COOH$$

هذا ولا يمكن استخدام الطريقة المذكورة أعلاه من أجل معايرة الأملاح فى المخاليط دون أن يتم فصل هذه الأملاح مسبقاً .

المعايرة التفاضلية (المنفصلة) للأملاح فى المحاليل اللامائية : تم فى معهد منديلييف للتكنولوجيا الكيميائية فى موسكو إعداد سلسلة من الطرائق الجديدة فى القياسات الكمية للأملاح ومخاليطها المتعددة المكونات مع أملاح وأحماض وقواعد أخرى . فبواسطة هذه الطرائق يمكن تفاضلياً تقدير مختلف المكونات الموجودة فى المخاليط وذلك من وزنة واحدة من المادة المدروسة .

١ ـ طريقة تقدير كل من أملاح الأحماض الأحادية والثنائية والثلاثية القاعدية ومخاليطها الثنائية بالمعايرة المباشرة بمحلول حمض فوق الكلوريك فى الميثيل اثيل كيتون . وتعتمد هذه الطريقة على أن الأملاح المذكورة تظهر خواص قاعدية فى وسط الميثيل اثيل كيتون .

تتمتع أملاح عناصر المجموعة الأولى من جدول منديلييف الدورى فى وسط الميثيل اثيل كيتون بخواص أكثر قاعدية منها عند أملاح الكاتيونات المتكونة من عناصر المجموعات التى تلى المجموعة الأولى . وهذا يسمح بتقدير الأملاح فى المخاليط تفاضلياً .

٢ ـ طريقة التقدير التفاضلى لمخاليط متعددة المكونات من الأملاح مع أملاح وأحماض وقواعد أخرى . وتتلخص هذه الطريقة فى التأثير على المخلوط

المدروس بكمية فائضة من حمض فوق الكلوريك . ثم يعاير مخلوط الأحماض الناتج (الكمية الفائضة من حمض فوق الكلوريك ، والحمض المتكون أثناء تفاعل الملح مع حمض فوق الكلوريك ، وأحياناً الحمض الموجود فى المخلوط المدروس) فى وسط الميثيل اثيل كيتون .

ويمكن تمثيل العملية فى هذه الحالة بالمعادلات التالية :

(أ) فى حالة تقدير مخاليط الأملاح :

$$KtAn + Kt_1An_1 + mHClO_4 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow KtClO_4 + Kt_1ClO_4 + HAn + HAn_1 + (m - 2)HClO_4$$

(ب) فى حالة تقدير مخاليط متعددة المكونات من الأملاح والأحماض :

$$KtAn + HAn + mHClO_4 \longrightarrow KtClO_4 + 2HAn + (m - 1)HClO_4$$

$$KtAn + HAn + HAn_1 + mHClO_4 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow KtClO_4 + 2HAn + HAn_1 + (m - 1)HClO_4$$

(جـ) فى حالة تقدير مخاليط متعددة المكونات من الأملاح والقواعد :

$$KtAn + KtOH + m\,HClO_4 \longrightarrow 2KtClO_4 + HAn + (m-2)HClO_4 + H_2O$$

$$KtAn + Kt_1An_1 + KtOH + m\,HClO_4 \longrightarrow 2KtClO_4 + Kt_1ClO_4 + HAn + HAn_1 +$$
$$+ (m-3)HClO_4 + H_2O$$

٣ ـ طريقة المعايرة الجهدية والتوصيلية وتستخدم فى تحليل عدد من الأملاح بواسطة محلول حمض فوق الكلوريك فى الاسيتون وفى وسط من مذيبات مختلفة : الايسوبروبانول + جليكول الاثيلين ، وحمض الخليك + أنهدريد الخليك + الكلوروفورم ، والبروبانول + الاسيتون وغيرها .

٤ ـ طرائق المعايرة الأتوماتية والنصف أتوماتية بواسطة محلول من KOH فى الايسوبروبانول ، وتستخدم فى تحليل مخاليط متعددة المكونات من أملاح العناصر النادرة والمشتتة وذلك فى وسط من الاسيتون وثنائى ميثيل فورماميد وثنائى ميثيل سولفوكسيد وغيرها .

٥ ـ الطرائق المؤتلفة فى تحليل المحاليل اللامائية للأملاح وتقوم على جمع التبادل الأيونى على أيونيتات من النوع $H-$ و $OH-$ و NO_3- و $Cl-$ مع المعايرة اللاحقة للمحاليل اللامائية لنواتج التبادل الأيونى (كالأحماض أو القواعد أو الأملاح التى تتسم بخواص حمضية قاعدية) وذلك بواسطة محاليل لامائية من الأحماض أو القواعد . وهنالك طرائق مؤتلفة أخرى تقوم على استخلاص المواد المدروسة بواسطة مذيبات لامائية ومن ثم معايرتها بالطريقة الجهدية أو السبكتروفوتومترية .

٦ ـ تستخدم فى المعايرة اللامائية أيضاً الطريقة السبكتروفوتومترية وطريقة التعكر الضوئية .

بند ٧ ـ أمثلة على معايرة المحاليل اللامائية

تطبق طرائق المعايرة فى المحاليل اللامائية على نطاق واسع فى مخابر الأبحاث العلمية والمخابر الصناعية .

تستخدم الأوساط اللامائية فى العمل التحليلى من أجل معايرة مختلف المواد العضوية واللاعضوية ، كما تستخدم فى المعايرة التفاضلية لمخاليط متعددة المكونات من الأملاح والأحماض والقواعد . ويستعان بطريقة المعايرة اللامائية فى معايرة :

الأحماض والقواعد القوية ، والأحماض والقواعد الضعيفة والضعيفة جداً ؛

مخاليط الأحماض القوية ومخاليط القواعد القوية ؛

مخاليط الأحماض القوية والضعيفة ومخاليط القواعد القوية والضعيفة ؛

مخاليط الأحماض الضعيفة والضعيفة جداً ومخاليط القواعد الضعيفة والضعيفة جداً ؛

مخاليط الأحماض القوية والضعيفة والضعيفة جداً ؛

مخاليط من القواعد القوية وأملاح الأحماض الضعيفة ؛

مخاليط من الأحماض القوية وأملاح القواعد الضعيفة ؛

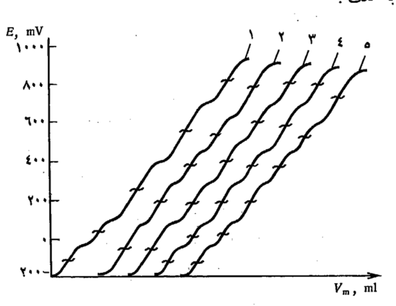
3—3168

أملاح الأحماض العضوية واللاعضوية ومخاليطها المتعددة المكونات ؛

المواد التى لا تحتوى على الهيدروجين وليست أحماضاً أو قواعد بالمفهوم العادى .

المواد التى يمكن تقديرها فى المحاليل اللامائية : إن عدد المواد التى يمكن تقديرها كمياً فى المحاليل اللامائية أكبر بكثير منه فى الوسط المائى .

ففى الأوساط اللامائية المناسبة يمكن معايرة الأحماض والقواعد والأمينات ومركبات النيترو والفنولات والأمينوفنولات والأحماض الأمينية والقلوانيات والأنهيدريدات وكلور الأنهيدريدات وأملاح الأحماض العضوية واللاعضوية وما شابه ذلك .



شكل ١٠٣ . منحنيات المعايرة الجهدية الاتوماتية بواسطة محلول تركيزه ٠,١ ع من هيدروكسيد البوتاسيوم فى الايسوبروبانول لمخاليط خماسية وسداسية المكونات من بروميدات الألومنيوم والجاليوم والانديوم والثاليوم الثلاثى التكافؤ وبروميدات بعض العناصر الأخرى فى مذيب مختلط من البروبانول ـ ٢ والأسيتون :

١ ـ $HBr + AlBr_3 + GaBr_3 + InBr_3 + TlBr_3$ ،

٢ ـ $HBr + GaBr_3 + CoBr_2 + ZnBr_2 + HgBr_2$ ،

٣ ـ $HBr + GaBr_3 + CoBr_2 + CaBr_2 + TlBr_3$ ،

٤ ـ $HBr + AlBr_3 + GaBr_3 + CoBr_2 + ZnBr_2 + TlBr_3$ ،

٥ ـ $HBr + AlBr_3 + GaBr_3 + CoBr_2 + ZnBr_2 + CdBr_2$

وفى الوسط المائى لا يمكن الحصول على انحناءين أو أكثر على منحنى معايرة مخلوط من حمضين أو قاعدتين أو أكثر مادامت قيم pK العائدة لها لا تختلف اختلافًا كبيرًا عن بعضها البعض . فمثلاً لا يمكن فى وسط مائى أن تعاير بصورة منفصلة مخاليط من حمضى الخليك والكبريتيك وحمضى الهيدروكلوريك والفورميك وحمضى الكبريتيك واللكتيك وغيرها .

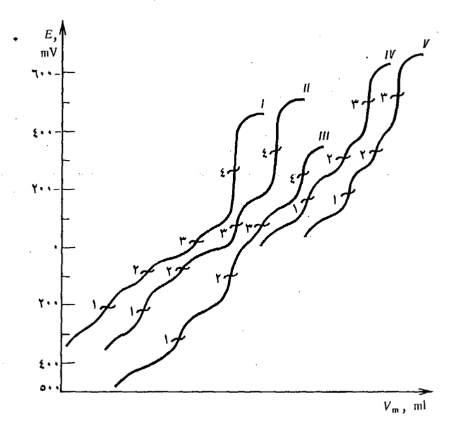
تحدث عدة قفزات أثناء معايرة مخاليط من هذه الأحماض فى وسط من المذيبات اللامائية . فيلاحظ ، مثلاً ، أثناء معايرة مخلوط من حمضى الهيدروكلوريك والفورميك فى الكحول المطلق ، أنه توجد قفزتان على منحنى المعايرة . ومن الممكن أن يعاير تفاضلياً فى الاسيتونيتريل حمضا فوق الكلوريك والخليك ، كما يعاير فى الجليكول حمضا النيتريك والخليك كل على حدة ، وفى البيريدين : الفنول وحمض الخليك ، وغيرها .

ولا تقتصر المعايرة بمحلول من هيدروكسيد البوتاسيوم فى الايسوبروبانول على الأحماض القوية والضعيفة والضعيفة جداً ، وإنما تسرى على المخاليط الثنائية والثلاثية والرباعية والخماسية والسداسية المكونات لهذه الأحماض والتى لا يمكن معايرتها فى المحاليل المائية (شكل ١٠٣) .

تشتد فى الميثيل اثيل كيتون الخواص الحمضية للأحماض الضعيفة والضعيفة جداً . وهكذا نرى على منحنيات التعادل (شكل ١٠٤) أن جميع قفزات المعايرة واضحة تماماً ، الأمر الذى يسمح بتقدير الأحماض الضعيفة جداً تقديراً كمياً .

تحدث قفزتان أثناء معايرة الأحماض الثنائية القاعدية فى وسط من الميثيل اثيل كيتون ، ويسرى هذا الأمر حتى على الأحماض التى يختلف ثابتا تفككها الأول والثانى فى المحاليل المائية اختلافاً قليلاً عن بعضهما البعض ، مثال ذلك حمض الاكساليك ($K_1 = 5.9 \times 10^{-2}$ و $K_2 = 6.4 \times 10^{-5}$) وحمض السكسنيك ($K_1 = 6.4 \times 10^{-5}$ و $K_2 = 3.0 \times 10^{-6}$) وحمض الماليك ($K_1 = 3.8 \times 10^{-4}$ و $K_2 = 7.80 \times 10^{-6}$) .

وكل هذا يؤكد المزايا الكبرى لطرائق المعايرة فى الأوساط اللامائية بالمقارنة مع المعايرة فى المحاليل المائية .



شكل ١٠٤ . منحنيات المعايرة الجهدية لمحاليل مخاليط أحماض مختلفة القوة ومخاليط قرائن فصيلة حمض الأكساليك فى الميثيل أثيل كيتون وذلك بواسطة محلول تركيزه ٠,١ ع من KOH فى الأيسوبروبانول : I ـ حمضا الفثاليك والأكساليك : ١ ـ المرحلة الأولى من تفكك حمض الأكساليك ، ٢ ـ المرحلة الأولى من تفكك حمض الفثاليك ، ٣ ـ المرحلة الثانية من تفكك حمض الأكساليك ، ٤ ـ المرحلة الثانية من تفكك حمض الفثاليك ؛ II ـ حمضا التيرفثاليك والأكساليك : ١ ـ المرحلة الأولى من تفكك حمض الأكساليك ـ ٢ ـ المرحلة الأولى من تفكك حمض التيرفثاليك ـ ٣ ـ المرحلة الثانية من تفكك حمض الأكساليك ـ ٤ ـ المرحلة الثانية من تفكك حمض التيرفثاليك ؛ III ـ أحماض الهيدروكلوريك والفثاليك والماليك : ١ ـ تعادل حمض الهيدروكلوريك ـ ٢ ـ المرحلة الأولى من تفكك حمضى الفثاليك والماليك ـ ٣ ـ المرحلة الثانية من تفكك حمض الفثاليك ـ ٤ ـ المرحلة الثانية من تفكك حمض الماليك ؛ IV ـ حمضا الأدبيك والأزليك : ١ ـ المرحلة الأولى من تفكك حمضى الأدبيك والأزليك ـ ٢ ـ المرحلة الثانية من تفكك حمض الأدبيك ـ ٣ ـ المرحلة الثانية من تفكك حمض الأزليك ؛ V ـ حمضا الأزليك والسباسيك : ١ ـ المرحلة الأولى من تفكك حمضى الأزليك والسباسيك ـ ٢ ـ المرحلة الثانية من تفكك حمض السباسيك ـ ٣ ـ المرحلة الثانية من تفكك حمض الأزليك .

خصائص المعايرة فى الأوساط اللامائية : يعزى التطور السريع لطرائق المعايرة فى الأوساط اللامائية إلى تمتعها بالعديد من المزايا :

١ ـ المعايرة فى الأوساط اللامائية طريقة بسيطة جداً وسريعة ومريحة وهى تستخدم فى التحليل الكمى للعديد من المركبات العضوية واللاعضوية .

٢ ـ تعطى طرائق المعايرة فى المحاليل اللامائية تقديراً دقيقاً جداً لعدد كبير من المواد التى لا تعطى فى وسط مائى نقاطاً نهائية واضحة للمعايرة .

٣ ـ إن أهم مزايا طرائق المعايرة اللامائية هى قدرتها على تقدير ليس فقط المركبات الذوابة فى الماء وإنما المركبات غير الذوابة فيه وكذلك المواد التى تتفكك بالماء أو التى تكون فى المحاليل المائية مستحلبات ثابتة لا تترقق .

٤ ـ يمكن استخدام طرائق المعايرة فى الأوساط اللامائية من أجل معايرة المحاليل الملونة والعديمة اللون على حد سواء .

٥ ـ تجرى معايرة المحاليل اللامائية بالاعتماد على الأدلة أو بالطريقة الجهدية أو التوصيلية أو الأمبيرومترية أو غيرها من الطرائق الكيميائية الفيزيائية .

٦ ـ لا تحتاج المعايرة اللامائية فى حالات كثيرة إلى فصل المواد المدروسة مسبقاً ونزع الشوائب المرافقة لها .

٧ ـ لما كان التوتر السطحى عند المذيبات العضوية صغيراً ، بوجه عام ، فإن حجم نقاط السوائل اللامائية أصغر من حجم نقاط المحاليل المائية ، وعليه تزداد دقة معايرة المحاليل اللامائية بالمقارنة مع دقة معايرة المحاليل المائية .

٨ ـ لقد طرأ تطور كبير على طرائق التحليل الكيميائى وذلك من جراء استخدام المذيبات اللامائية . فهذه المذيبات تستخدم فى طرائق الترسيب والتعقيد والأكسدة والاختزال والكروماتوغرافيا وطرائق القياسات الكهربائية وغيرها . وباستخدامها ازداد عدد المواد الصالحة لتحضير المحاليل القياسية لمعايرة المركبات المونومرية والبوليمرية على حد سواء .

الباب الثامن

الأخطاء فى القياسات التحليلية

بند ١ ـ الهفوة والخطأ

لا بد أن تحدث هفوات أثناء العمليات والقياسات التحليلية . فنرى مثلاً أن قسمًا من الراسب يذوب ويضيع أثناء غسله ، كما تكون الكتلة الحاصلة لدى وزن مادة استرطابية أعلى بقليل من الكتلة الحقيقية ، وأخيرًا يؤدى عدم دقة جهاز القياس إلى الحصول على نتائج غير صحيحة .

ويستطيع المحلل الكيميائى أن يأخذ بعين الاعتبار قسماً من الهفوات المرتكبة حيث يجرى عندئذ تصحيحاً مناسباً على النتيجة الحاصلة . فإذا علم ، مثلاً ، أن الحجوم المبينة على السحاحة تختلف قليلاً عن الحجوم الحقيقية ، استطاع المحلل الكيميائى ، بإجراء تصحيح مناسب أثناء الحساب ، أن يحصل على نتيجة قريبة من النتيجة الحقيقية . وإذا لم تؤخذ الهفوة بعين الاعتبار كانت النتيجة محرفة وظهر الخطأ عندئذ . إذن ، فالخطأ هو هفوة ارتكبت ولم تؤخذ بعين الاعتبار .

فللحصول على نتيجة صحيحة ، لا بد من توضيح الأثر الذى تحدثه الهفوة المعنية على النتيجة المذكورة . وقد يختلف هذا الأثر سواء بالإشارة أو القيمة .

إشارة الهفوة : يمكن أن تقسم جميع العمليات التى يتألف منها القياس التحليلى حسب إشارة الهفوة إلى ثلاثة أنواع .

فهنالك عمليات تكون إشارة الهفوة عند تنفيذها موجبة دوماً . فنرى مثلاً أن عملية تحول الراسب مع ورقة الترشيح إلى رماد يرافقها دوماً ازدياد فى كتلة الراسب ، أى تكون الهفوة عند تنفيذ هذه العملية ذات إشارة موجبة . ويحدث عكس ذلك فى عمليات أخرى حيث تكون إشارة الهفوة سالبة فقط . فعندما تبقى

على جدران الإناء بعد الترسيب آثار من الراسب لم يتيسر نزعها كلياً فإن إشارة الهفوة عندئذ تكون سالبة فقط . وأخيراً قد تكون إشارة الهفوة فى بعض الحالات إما موجبة أو سالبة . وهذا ما يحدث مثلاً عند التعامل بسنجات لم يتم اختبارها حيث تكون كتلة الراسب الناتجة أكبر أو أصغر من الكتلة الحقيقية . فالمحلل الكيميائى فى هذه الحالة لا يستطيع معرفة التأثير الذى تحدثه الهفوة المعنية على نتيجة القياس .

إشارة الخطأ : إن إشارة الهفوة لا تعنى بالضرورة أن للخطأ المرتكب فى نتيجة التحليل إشارة مماثلة لها . فلتوضيح مدى تأثير الهفوة المعنية على نتيجة القياس لا بد من مراجعة العلاقة الحسابية المستخدمة فى حساب نتيجة التحليل . فمثلاً ، تحسب نتيجة التحليل الوزنى الكمى من العلاقة التالية :

$$\% \, x = \frac{mM \times 100}{M_1 m_1}$$

حيث x % النسبة المئوية للمادة ،

m كتلة الراسب الناتج ،

M الوزن الجزيئى للمادة المدروسة الداخلة فى تركيب الراسب ،

M_1 الوزن الجزيئى للمادة التى يتكون منها الراسب ،

m_1 وزنة المادة الخاضعة للتحليل .

وكما ينتج من العلاقة السابقة ، فإن الهفوة الموجبة أثناء تقدير كتلة الراسب تؤدى إلى الحصول على نتيجة أعلى من النتيجة الحقيقية ، فى حين أنها تؤدى أثناء تقدير الوزنة إلى الحصول على نتيجة أقل من النتيجة الحقيقية . وعليه ، فإن تلوث الراسب بالشوائب وامتصاصه للرطوبة أو CO_2 من الهواء يؤدى إلى الحصول على نتيجة أعلى من النتيجة الحقيقية .

مثال ١ : وضح كيف تؤثر المعايرة الفائضة لمحلول البورق بمحلول الحمض على عيارية محلول حمض الكبريتيك المعينة بالبورق .

عند تعيين عيارية المحلول توجد دوماً فى بسط العلاقة الحسابية قيمتا عيارية

وحجم المحلول ذى التركيز المعلوم ، بينما توجد فى مقام العلاقة قيمة حجم المحلول المدروس . مثال ذلك :

$$N_{acid} = \frac{N_{Na_2B_4O_7} \times V_{Na_2B_4O_7}}{V_{acid}}$$

إذن ، فعندما يعاير البورق بمحلول الحمض وتضاف من السحاحة كمية من الحمض أكبر بقليل من الكمية اللازمة (وهذا ما يعنيه تعبير المعايرة الفائضة) ، يزداد مقام الكسر فى العلاقة السابقة ، الأمر الذى يؤدى إلى انخفاض قيمة العيارية المطلوبة .

مثال ٢ : كيف تؤثر المعايرة الفائضة على نتيجة تعيين عيار محلول حمض الكبريتيك بالبورق علماً بأن هذا العيار يعين بطريقة الوزنات المنفصلة ؟

فى العلاقة الحسابية التالية :

$$T_{acid} = \frac{m \times E_{acid}}{E_{Na_2B_4O_7} \times V_{acid}}$$

تدخل قيمة حجم الحمض فى المقام ، وبالتالى تكون قيمة عيار الحمض المحسوبة أصغر من القيمة الحقيقية .

المدلول العددى للخطأ : عندما تعرف إشارة الهفوة بالإضافة إلى قيمتها فإنه يمكن تقدير الخطأ عددياً وبالتالى تصحيح النتيجة .

مثال ٣ : وجد بنتيجة تعيين عيار محلول حمض الكبريتيك بواسطة وزنة منفردة من البورق أن $T_{H_2SO_4} = 0.004820$ علما بأنه قد أضيفت نقطتان فائضتان من المحلول أثناء المعايرة . ولقد بلغ حجم الحمض المستهلك أثناء المعايرة ١٥,٢٠ ملل ويساوى حجم النقطة الواحدة ٠,٠٤٠ ملل . احسب القيمة الحقيقية لعيار حمض الكبريتيك .

فى الحقيقة تبلغ كمية الحمض اللازمة للمعايرة

$$15.20 - (0.04 \times 2) = 15.12 \text{ ml}$$

إذن ، ستكون قيمة العيار الحقيقية أكبر من القيمة المعينة بقدر ما أن الحجم اللازم من الحمض (15.12 ml) أقل من الحجم المستهلك ، أى أن :

$$T_{H_2SO_4} = \frac{0.00482 \times 15.20}{15.12} = 0.004845$$

وواضح من هذا المثال أنه كلما ازداد حجم الحمض المستهلك على معايرة الوزنة (وبالتالى كلما ازدادت وزنة البورق) قل الخطأ فى النتيجة وذلك عند قيمة واحدة للهفوة المرتكبة أثناء المعايرة .

بند ٢ ـ معادلة الأخطاء

تنجم عن الخواص الحسابية للكسور نتيجة هامة جداً مفادها أن الأخطاء المرتكبة غالباً ما تفنى بعضها البعض ولا تؤثر على النتيجة النهائية . وتتحقق معادلة الأخطاء هذه عندما ترفع أو تخفض الأخطاء المذكورة عدداً متساوياً من المرات قيمتى البسط والمقام فى العلاقة الحسابية الكسرية .

فنرى ، مثلاً ، عند تعيين عيار محلول ما بطريقة الماصة أن ازدياد حجم المحاليل الناجم عن تغير درجة حرارة الهواء فى المخبر لن يؤثر على قيمة العيار الناتجة نظراً لأن كلا من حجم المحلول الأصلى وحجم المحلول المدروس يتغير عندئذ عدداً متساوياً من المرات . ولهذا ، فإن تغير درجة حرارة الهواء فى المخبر لا يؤثر أبداً على نتائج التحاليل التى تجرى بطريقة الماصة .

وفى حال تعيين العيار بطريقة الوزنات المنفصلة ، فإن التغير المذكور فى درجة حرارة المحاليل يؤدى إلى نتيجة أخرى وذلك لأن معايرة وزنات متساوية من المادة الأصلية تستهلك عند درجة حرارة منخفضة حجماً من المحلول المدروس أقل منه عند درجة حرارة أعلى . إذن ستختلف هنا قيم العيار المعينة عند درجات حرارة مختلفة نظراً لأن معادلة الأخطاء لن تحدث فى هذه الحالة . وعندئذ تكون كل قيمة للعيار صحيحة عند الدرجة التى تم تعيينه عندها . وهنا تظهر من جديد إمكانية معادلة الأخطاء . فلكى يتم ذلك يجب أن تتساوى درجة الحرارة التى يعين عندها

عيار المحلول القياسى مع درجة الحرارة التى ينفذ عندها التحليل بواسطة هذا المحلول .

معادلة الأخطاء أثناء قياس الحجوم : لمعادلة الأخطاء أثناء قياس الحجوم أهمية كبيرة فى التحليل الحجمى . ففى جميع العلاقات المستخدمة لحساب التحاليل الجارية بطريقة الماصة توجد فى البسط والمقام قيمة كل من حجم المحلول المأخوذ بالماصة وحجم المحلول المسكوب من السحاحة . فإذا صادف أن الأخطاء النسبية المرتكبة فى هذين القياسين متساوية ، فإن هذه الأخطاء تتعادل فيما بينها ولن تؤثر عندئذ على نتيجة التحليل .

وفى حالة تطبيق طريقة الوزنات المستقلة فإن معادلة الأخطاء المرتكبة لدى قياس الحجوم تتم ، مثلاً ، عندما تجرى المعايرة أثناء التحليل بالترتيب نفسه وبالسحاحة نفسها المستخدمة أثناء تعيين عيار المحلول القياسى المستخدم .

العينات القياسية : تعتمد طريقة تعيين عيار المحاليل القياسية بواسطة ما يسمى « بالعينات القياسية » على ظاهرة معادلة الأخطاء . وتطبق هذه الطريقة على نطاق واسع فى المخابر الكيميائية الصناعية . ويمكن توضيح مبدئها فى المثال التالى :

لنفرض أنه ترتكب أخطاء واحدة عند تكرار عملية تقدير الكلور الفعال فى عينة من مسحوق تقصير الألوان . وكما هو معلوم ، فإن هذا التقدير ترافقه أخطاء تبقى قيمها (وأحياناً إشاراتها) مجهولة . فمن المحتمل هنا أن يتطاير اليود المتحرر ، وقد تحتوى الكمية المضافة من يوديد البوتاسيوم على اليود أو قد تحرره تحت تأثير المؤكسدات الغريبة ، وقد يتطاير الكلور جزئياً أثناء معالجة الوزنة وهلم جرا . وبالنظر إلى تنوع هذه الأخطاء ، فإن المحلل لا يستطيع تقدير التأثير الإجمالى لهذه الأخطاء على نتيجة التحليل النهائية .

ولكن إذا أجريت عدة تحاليل للعينة نفسها وأعطت جميعها نتائج متساوية (أعلى أو أقل بصورة متساوية من الكمية الحقيقية للكلور) ، أمكن القول عندئذ بأن القيمة الاجمالية لجميع الأخطاء المرتكبة أثناء تنفيذ هذه التحاليل ثابتة نظراً لأنها تؤثر تأثيرًا متساوياً على النتيجة . ففى هذه الحالة يسهل تقدير القيمة الإجمالية

لهذه الأخطاء انطلاقاً من الكمية الحقيقية للكلور فى العينة .

لنفرض أنه حصل عند تقدير الكلور فى عينة من مسحوق تقصير الألوان على النتائج التالية : وزنة العينة ٠,٣٣٥٦ جم ، والحجم المستهلك من محلول الثيوكبريتات القياسى ٢٨,٩٠ ملل ، وعيار الثيوكبريتات بالكلور ٠,٠٠٣١ . عندئذ تساوى النسبة المئوية للكلور (x) فى العينة :

$$x = \frac{0.0031 \times 28.90 \times 100}{0.3356} = 26.70$$

لنفرض أن الكمية الحقيقية للكلور أعلى من ذلك وتساوى ٢٦,٩٥٪ فهذا الاختلاف فى القيمتين والبالغ ٠,٢٥٪ هو نتيجة أخطاء ما لا نعرف قيمتها . ومن الممكن بسهولة معادلة جميع هذه الأخطاء وذلك بادخال حد فى العلاقة الحسابية يرفع نتيجة التحليل فى المثال المعنى من ٢٦,٧٠ إلى ٢٦,٩٥ . فلإيجاد هذا الحد يستعان بالمعادلة التالية :

$$\frac{\alpha \times 0.0031 \times 28.90 \times 100}{0.3356} = 26.95$$

حيث α الحد المكافئ للخطأ .

ولكن هذا الحد لا يحسب عادة وإنما يفتش عن قيمة أخرى هى حاصل ضرب هذا الحد فى عيار المحلول القياسى ، أى $x = \alpha \times 0.0031$.

وبوضع x فى العلاقة الحسابية

$$\frac{x \times 28.90 \times 100}{0.3356} = 26.95$$

نحصل على :

$$x = \frac{26.95 \times 0.3356}{28.90 \times 100} = 0.003130$$

إن القيمة الحاصلة هى عيار محلول الثيوكبريتات المعين بواسطة العينة القياسية .

ومن الواضح أنه إذا أجرى حساب التحليل نفسه بالتعويض عن $T_{Na_2S_2O_3/Cl}$ بالقيمة ٠,٠٠٣١٣٠ حصلنا على النتيجة الصحيحة وهى ٢٦,٩٥٪ . وبالرغم من أن قيمة العيار المحسوبة ليست صحيحة إلا أنها تكافئ جميع أخطاء التحليل ولهذا فهى تعطى نتيجة صحيحة .

تعطى طريقة تعيين العيار بواسطة العينات القياسية نتائج جيدة جداً . وهى تطبق على نطاق واسع فى المخابر الصناعية وبخاصة مخابر الصناعات التعدينية حيث يستعان غالباً بالعينات القياسية التى لا يتغير تركيبها أثناء حفظها .

تزود كل عينة قياسية ببطاقة يدون فيها تركيب العينة والطريقة التى تم بواسطتها تعيين هذا التركيب ، وتحضر فى الوقت الراهن عينات قياسية جاهزة من زهر الحديد والفولاذ والسبائك الحديدية وسبائك الفلزات اللاحديدية كما تنتج عينات من الخامات والخبث والصهور وغيرها من المواد التى تخضع للتحليل فى المخابر الصناعية .

ولتعيين عيار المحلول القياسى بواسطة العينة القياسية تؤخذ وزنة من هذا المحلول وتحلل حسب الطريقة المعتمدة لذلك ، ثم تنظم ، بناء على المعطيات الناتجة ، العلاقة الحسابية ، التى يعبر فيها الحد المجهول (x) ليس عن نتيجة التحليل المعروفة من بطاقة العينة القياسية ، وإنما عن عيار المحلول القياسى المعين .

مثال : تؤخذ وزنة قدرها ٠,٩٨٥٠ جم من عينة قياسية من الفولاذ السليكونى التنجستينى الكرومى الذى يحوى ٢,٣١٪ تنجستن . تذاب هذه الوزنة فى الحمض ، فيتأكسد التنجستن كلياً متحولاً إلى حمض التنجستيك الذى يرشح ويذاب فى NaOH . ويبلغ الحجم اللازم لإذابة حمض التنجستيك ٢٤,٣٠ ملل من محلول هيدروكسيد الصوديوم . احسب عيار محلول NaOH بواسطة التنجستن .

نكتب العلاقة الحسابية :

$$\frac{T_{NaOH/W} \times 24.30 \times 100}{0.9850} = 2.31\%$$

ومنها نحسب $T_{NaOH/W}$:

$$T_{NaOH/W} = \frac{2.31 \times 0.9850}{24.3 \times 100} = 0.0009363$$

هذا ولا بد من اتباع قواعد معينة عند الاستعانة بالمحاليل القياسية التى تم تعيين عيارها بواسطة العينات القياسية :

١ ـ لا تستخدم هذه المحاليل القياسية إلا من أجل تحليل العينات المشابهة للعينة القياسية التى يتعين بواسطتها عيار المحلول المعنى .

٢ ـ لا يجوز أن تختلف كثيراً كمية المكون المراد تعيينه فى العينة المدروسة عن كميته فى العينة القياسية .

٣ ـ يجب ألا تختلف طريقة التقدير أثناء إجراء التحليل عن الطريقة التى تم بموجبها تعيين العيار بواسطة العينة القياسية .

٤ ـ يجب أن تستخدم عند تعيين العيار وتنفيذ التحليل كواشف واحدة وبكميات متساوية تماماً .

وقد يحدث فى حال عدم التقيد بهذه القواعد أن تختلف قيم الأخطاء المرتكبة أثناء تعيين العيار عنها أثناء تنفيذ التحليل . وعندئذ لن تتم معادلة هذه الأخطاء عند إدخال قيمة العيار المعينة بواسطة العينة القياسية .

حالات أخرى لمعادلة الأخطاء : تتم معادلة الأخطاء فى جميع الحالات التى يستخدم فيها الفرق بين نتيجتى قياسين . ولقد تحدثنا حول مثل هذه المعادلة فى بند عملية الوزن والموازين (ص ٦٥) ، حيث أشرنا إلى أنه عندما تؤخذ الوزنة بطريقة الفرق بين وزنين فإن الأخطاء فى السنجات المستخدمة فى عمليتى الوزن تفنى بعضها بعضا . ومن هنا تستنتج القاعدة التالية وهى أن القياسات الواحدة التى نضطر أثناء التحليل إلى إعادتها عدة مرات يجب أن تتم بواسطة جهاز قياس واحد .

ويرتكب خطأ كبير فى نتيجة القياس عند استخدام أجهزة قياس مختلفة تعطى أخطاء مختلفة بالإشارة .

فلنفرض ، مثلاً ، أن كتلة الإناء الحاوى على الوزنة المعينة بواسطة ميزان ما تساوى $m + \alpha$ (حيث m الكتلة الحقيقية و α الخطأ المرتكب أثناء القياس) . وبعد نزع الوزنة ، وجد بواسطة ميزان آخر أن كتلة الإناء مع ما تبقى عليه من الوزنة تساوى $m_1 - \alpha$. إذن ستساوى كتلة الوزنة عندئذ :

$$\begin{array}{r} m + \alpha \\ - \; m_1 - \alpha \\ \hline (m - m_1) + 2\alpha \end{array}$$

وهذا يعنى أن القيمة المطلقة للخطأ ستتضاعف عند طرح نتيجتى الوزن .

تجربة مساعدة : تتم أحياناً معادلة مصطنعة لبعض الأخطاء المرتكبة أثناء التحاليل وذلك عن طريق إجراء ما يسمى بالتجربة المساعدة . ويتلخص مبدأ هذه التجربة فيما يلى : لنفرض أنه تبين أثناء تقدير الكبريت فى عينة من الفحم عن طريق أكسدته إلى الأيون SO_4^{2-} ثم ترسيبه على شكل $BaSO_4$ أن الكواشف المستعملة فى هذا التحليل تحتوى على الأيون SO_4^{2-} ، ولهذا يحصل على نتيجة أعلى من القيمة الحقيقية .

وعندما لا تتوفر فى المخبر كواشف أخرى أكثر نقاوة من الكواشف السابقة فإنه تجرى عندئذ تجربة مساعدة بغية تقدير الخطأ المرتكب . ولهذا الغرض ، وبغض النظر عن التحليل المنجز ، تجرى فى الظروف السابقة تجربة أخرى تستثنى فيها وزنة المادة المدروسة وبشرط أن تستخدم فى جميع مراحلها الكواشف المستخدمة أثناء التحليل . ويجب أن تكون كميات الكواشف المستهلكة فى هذه التجربة مماثلة تماماً للكميات المستهلكة فى التحليل الأساسى . وبما أن هذه الكواشف تحوى كمية ما من الأيونات SO_4^{2-} ، لذا سيتكون فى التجربة المساعدة راسب من $BaSO_4$ أيضاً . يرشح هذا الراسب ، ويغسل ، ثم يحمص ويوزن ، أما الكتلة الناتجة فتطرح من كتلة الراسب المتكون أثناء التحليل الأساسى . فبهذه الطريقة يعادل الخطأ الناجم عن كون الكواشف المستخدمة ليست نقية إلى حد كاف .

وتزاد كمية الكواشف عدة مرات عندما يحصل فى التجربة المساعدة على كمية قليلة جدا من الراسب ، أما كتلة الراسب المطروحة فتخفض عددا مماثلا من المرات .

بند ٣ ـ تصنيف الأخطاء

بالرغم من أن قسما من الأخطاء المرتكبة أثناء التحليل يتعادل إما أوتوماتيا أو بطريقة من الطرائق المذكورة أعلاه ، إلا أن القسم الآخر منها يبقى دون تعادل ، وبالتالى يؤثر على نتيجة التحليل . وعندئذ لن تكشف الأخطاء المرتكبة ، وتؤخذ النتائج الحاصلة على أنها نتائج صحيحة . وللكشف عن الأخطاء المرتكبة لابد من التعرف على الأسباب المؤدية إلى حدوث الأخطاء الشائعة والاطلاع على تصنيف هذه الأخطاء .

وبناء على نظرية الأخطاء ، تنسب جميع الأخطاء المحتمل حدوثها أثناء القياسات إلى ثلاثة أنواع .

١ ـ **الأخطاء الفادحة** : مثال ذلك الأخطاء المرتكبة أثناء الحسابات وكتابة الأرقام واستخدام أوانى الغير عفويا .. الخ .

ويسهل عادة اكتشاف الأخطاء الفادحة نظرا لأنها تحرف نتائج التحليل الحاصلة عن النتائج المتوقعة انحرافا حادا يتعدى أحيانا ١٠٠٪ .

إن تكرار التحليل يساعد على اكتشاف ومن ثم تفادى الأخطاء الفادحة .

٢ ـ **الأخطاء الدورية** : وهى أخطاء تتكرر أثناء تنفيذ عدة تحاليل متوازية . وتنجم هذه الأخطاء ، قبل كل شىء ؛ عن استخدام أجهزة قياس غير دقيقة (كأن تستخدم سنجات غير قياسية أو أوان حجمية ذات تدريج خاطىء) واستعمال كاشف ملوث بالمادة المدروسة .

وينسب إلى هذه الأخطاء ما يسمى بالأخطاء الذاتية للمحلل وهى نتيجة للخصائص الفردية للمحلل المعنى . فالمحلل الضعيف البصر ، مثلا ، يستهلك عادة فى المعايرة حجما أكبر دوما من الحجم اللازم . فإذا لم يعادل هذا الخطأ كانت النتيجة الحاصلة أعلى أو أقل من القيمة الحقيقية .

وتجدر الإشارة إلى أن الأخطاء الدورية لا تسبب غالبا انحرافات كبيرة فى نتائج التحاليل المتوازية . وهذا ما يدفع بالمحلل غير المطلع على نظرية الأخطاء إلى الاعتقاد بأن هذا التطابق فى النتائج هو برهان قاطع على صحة التحاليل المنفذة .

هذا وتكتشف الأخطاء الدورية بإجراء التحليل فى ظروف تختلف تماما عن الظروف الأولى وفى أجهزة قياس أخرى وبواسطة كواشف أخرى أيضا . كما يفضل أن يعاد التحليل فى مخبر آخر .

٣ ـ الأخطاء العرضية : تظهر أخطاء هذا النوع صدفة ، وقد لا تتكرر عند إعادة التحليل عدة مرات أو قد تأخذ قيما مختلفة وأحيانا إشارات مختلفة أيضا . فمثلا ، قد يحدث أثناء تحميص الراسب فى فرن لافع أن يسقط فى إحدى البواتق جسيم ما من المادة الصامدة للحرارة مما يؤدى إلى حدوث خطأ صغير لا يتكرر . ومن المحتمل دوما أثناء تثبيت مستوى المحلول فى السحاحة عند تدريجة الصفر أن يحدث خطأ ما يختلف فى عدد من القياسات بالقيمة والإشارة أيضا ، وذلك لأن المحلل قد يثبت مستوى المحلول فى إحدى القياسات عند نقطة أعلى بقليل من تدريجة الصفر وفى قياسات أخرى عند نقطة أخفض بقليل من تدريجة الصفر .

ومن الممكن إضعاف تأثير الأخطاء العرضية على النتيجة النهائية لعدد من القياسات المتوازية وذلك عن طريق معالجة النتائج الحاصلة بطرائق الإحصاء الرياضى . ولا تعالج بهذه الطرائق سوى نتائج عدد من التحاليل المتوازية التى تستثنى منها الأخطاء الفادحة والدورية .

بند ٤ ـ معالجة نتائج عدد من القياسات*

كما أشرنا فى بداية هذا الباب ، فإنه من المحتم أثناء تنفيذ جميع العمليات التحليلية وما يرافقها من قياسات مختلفة أن ترتكب بعض الأخطاء التى لا تتعوض . ولهذا تكون نتيجة التحليل النهائية ليست معفاة هى الأخرى من الخطأ .

---

* ان المصطلحات والرموز المستخدمة فى هذا البند للتعبير عن نتائج التحليل قد اعتمدت فى عام ١٩٦٩ من قبل لجنة المصطلحات التحليلية التابعة لفرع الكيمياء التحليلية فى الاتحاد الدولى للكيمياء البحتة والتطبيقية .

وعندما يجرى المحلل الكيميائى عدة تحاليل لعينة واحدة فإنه يحصل على عدة نتائج تختلف عن بعضها البعض وهذا ما يسمى بمدى تباعد النتائج .

ويدل الفرق بين النتيجتين العظمى والصغرى (أو القيمتين المقيستين) على مدى تباعد النتائج ، وبناء على مقدار هذا التباعد يمكن الحكم على كيفية تنفيذ التحليل . ويتوجب على المحلل الكيميائى بعد حصوله على عدة نتائج أن يختار من بينها النتيجة الأفضل وأن يحسب الخطأ المرتكب لدى تعيين هذه النتيجة .

ولا يتحقق هذا الأمر إلا بالاعتماد على النظرية الرياضية للأخطاء التى يجب أن يلم كل محلل كيميائى بمبادئها الأساسية . ولهذا سنتعرف فى مثال ملموس ، ودون الغوص فى المحاكمات النظرية المعقدة ، على الطرائق التى تسمح فى نهاية الأمر بتقدير الخطأ الأكثر احتمالا فى النتيجة النهائية .

لنفرض أن المحلل الكيميائى قام بعدة تحاليل متوازية للدولوميت بغية تعيين كمية CaO فيه وحصل عندئذ على عدة نتائج (النتيجة هى القيمة النهائية التى يحصل عليها بعد القياسات والعمليات المساعدة والحسابات) . ويطلق أثناء المعالجة الإحصائية على القيمة النهائية للنتيجة اسم الحد المتغير ويرمز له بـ x مع الإشارة إلى العدد المتسلسل : x_1 ، x_2 ، ... ، x_n. مثال ذلك : $x_1 = 28.82\%$ و $x_2 = 28.94\%$ و $x_3 = 29.02\%$ و $x_4 = 29.56\%$ و $x_5 = 29.78\%$.

خطأ النتائج : نرمز إلى القيمة الحقيقية للمقدار المعين (وهو فى مثالنا هذا النسبة المئوية لـCaO) بـ a ، كما نرمز إلى النتيجة بـ x وإلى الخطأ المرتكب فيها بـ δ ، أى أن $\pm \delta = x - a$.

وبالرغم من بساطة هذه العلاقة ، فإن إيجاد القيمة الدقيقة لـ a أمر مستحيل تماما نظرا لأننا لا نعلم سوى قيمة حد واحد من الحدين اللازمين لهذا الحساب . أما القيمة الحقيقية للنتيجة a ، فستبقى دوما قيمة متعذرة المنال لا يمكن بلوغها وإنما يمكن الحصول على قيمة قريبة منها فقط . ويعود ذلك إلى أن أى قياس يتم بدقة معلومة إلى حد معين ، بحيث إن نتيجة هذا القياس تتضمن دوما خطأ ما .

وبأخذ هذه الأمور بعين الاعتبار يتضح أنه يجب التفتيش ليس عن القيمة الحقيقية للمقدار المقاس وإنما يفتش فقط عن الحدود التى يجب أن تقع ضمنها هذه

القيمة بدرجة الاحتمال المعنية . فإيجاد هذه الحدود هو بالذات موضوع الإحصاء الرياضى الذى يقوم على قوانين توزع الأخطاء العرضية .

المتوسط الحسابى ($\bar{x}$) : يطلق اسم السلسلة على جميع نتائج التحليل التى أجريت بطريقة واحدة وعند شروط متماثلة على عينة واحدة . ويستخدم أثناء المعالجة الرياضية لهذه النتائج تعبير سلسلة المتغيرات حيث يرمز إليها ، كما أشرنا أعلاه ، بـ x_1 ، x_2 ، x_3 ، ... ، x_n .

إن أبسط طريقة لحل سلسلة المتغيرات هى إيجاد متوسطها الحسابى . والحقيقة أن هذه الطريقة لا تطبق إلا على ما يسمى بالقياسات المباشرة الخالية من الأخطاء الفادحة والدورية ، ويمكن تطبيقها على نتائج التحاليل مع تحفظات كبيرة . ومع ذلك ، فإنه غالبا ما يستعان بهذه الطريقة لمعالجة نتائج التحاليل فى المخابر الصناعية التحليلية .

ان متوسط سلسلة المتغيرات يساوى مجموع هذه المتغيرات مقسوما على عددها :

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n}$$

ولتسهيل الحساب فى الحالات التى تكون فيها المتغيرات أعدادا متعددة الأرقام تختلف قليلا عن بعضها البعض ، تفكك هذه الأعداد إلى حدين أحدهما ثابت (x_0) والآخر متغير (χ) : $x_1 = x_0 + \chi$ .. الخ . وعندئذ تجمع وتقسم الحدود الثانية التى تتألف عادة من رقم أو رقمين ، ثم تضاف القيمة الناتجة χ_{av} إلى x_0 .

ففى مثالنا حول تحليل الدولوميت نجد :

x	x_0	χ
$x_1 = 28.82$	29.00	-0.18
$x_2 = 28.94$	29.00	-0.06
$x_3 = 29.02$	29.00	$+0.02$
$x_4 = 29.56$	29.00	$+0.56$
$x_5 = 29.78$	29.00	$+0.78$
		$\Sigma\chi = 1.12$

ومنه

$$\bar{x} = x_0 + \frac{\Sigma\chi}{n} = 29.00 + \frac{1.12}{5} = 29.22$$

الانحراف (d)* : يعرف الانحراف فى نظرية الأخطاء بأنه الفرق بين المتغير وقيمته المتوسطة :

$$d = x - \bar{x}$$

فلمتابعة الحسابات ينبغى إيجاد القيم $\bar{x}$ و d^2 و Σd^2 . وترتب هذه القيم عادة فى جدول عام واحد :

	x	x_0	$\chi = x - x_0$	$\frac{\Sigma\chi}{5}$	$\bar{x}$	d	d^2
x_1	28.82		− 0.18			− 0.40	0.160
x_2	28.94		− 0.06			− 0.28	0.078
x_3	29.02	29.00	+ 0.02	$\frac{1.12}{5} = 0.22$	29.22	− 0.20	0.040
x_4	29.56		+ 0.56			+ 0.34	0.116
x_5	29.78		+ 0.78			+ 0.56	0.314
					$\Sigma d = -0.02 \simeq 0$		$\Sigma d^2 = 0.708$

ويتصف الانحراف d بخاصة هامة وهى أن $\Sigma d = 0$ وهذا يعنى أن الانحرافات الموجبة عن القيم المتوسطة تساوى الانحرافات السالبة . ويعزى الفرق الصغير البالغ ٠,٠٢ إلى عمليات التقريب التى أجريت على الأرقام عند الحسابات مع صغر قيمة n (عدد المتغيرات فى السلسلة) .

الانحراف القياسى (s) أو الخطأ التربيعى المتوسط : يستعمل التعبير التالى أيضا : الانحراف القياسى الاختيارى . ويساوى هذا المقدار الجذر التربيعى لخارج

* قد تصادف هذه القيمة فى المراجع الأخرى تحت اسم « الانحراف المتبقى » ويرمز لها عندئذ بـ V_j حيث $V_j = x_j - \bar{x}$.

قسمة مجموع مربعات انحرافات جميع متغيرات السلسلة على عدد المتغيرات فى السلسلة ناقص واحد صحيح :

$$S = \sqrt{\frac{\Sigma d^2}{n - 1}}$$

وأحيانا تكتب هذه العلاقة بالشكل التالى :

$$S = \frac{1}{(n - 1)} [d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + ... + d_n^2]^{1/2}$$

الانحراف القياسى للمتوسط الحسابى ($S_{\bar{x}}$) : يساوى الانحراف القياسى للمتوسط الحسابى الانحراف القياسى S مقسوما على الجذر التربيعى لعدد المتغيرات فى السلسلة :

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\Sigma d^2}{n(n - 1)}}$$

وهو يساوى فى المثال المذكور أعلاه :

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{0.708}{5(5 - 1)}} = \sqrt{\frac{0.708}{20}} = 0.188$$

خطأ النتيجة المتوسطة للتحليل (ε_α) : بالرغم من أن الانحراف القياسى للنتيجة المتوسطة يعبر عن دقة هذه النتيجة الا أنه لا يعبر عن علاقة هذه الدقة سواء بعدد المتغيرات فى السلسلة ، أى بعدد القياسات المنفذة بصورة متوازية ، أو بدرجة احتمال أن القيمة الحقيقية للمقدار المدروس (a) تقع حتما فى مجال القيم المعين . وبوجه عام ، فانه من المتعذر ، كما أشرنا أعلاه ، تعيين القيمة الحقيقية للمقدار المدروس ، لذا يكتفى فقط بايجاد الحدود التى تقع ضمنها هذه القيمة عند درجة الاحتمال المعنية لذلك . وكلما ضاق المجال الذى تقع فيه القيمة الحقيقية a ، قل احتمال عدم خروجها منه ، وبالعكس . ولهذا يحسب خطأ القيمة المتوسطة للنتيجة بضرب انحرافها القياسى فى ما يسمى بمعامل ستيودنت أو معامل الانحرافات المعينة (فى حال عدد صغير من المشاهدات) ، $t_{\alpha,K}$. وتؤخذ قيمة هذا المعامل من الجدول ٧ .

يرمز الدليل α إلى «الاحتمال الموثوق» الذى يعبر عن مدى ثبات قيمة الخطأ المحسوبة عند قيمة α المأخوذة . وعادة ما يحسب $t_{\alpha,K}$ من أجل $\alpha = 0.95$ وقلما يحسب من أجل قيم أخرى . أما الدليل الثانى فيدل على عدد القياسات المنفذة ناقص واحد صحيح : $K = n - 1$. ولتطبيق ذلك على مثالنا المذكور أعلاه يجب أن نأخذ من الجدول ٧ قيمة t عند $\alpha = 0.95$ و $K = 4$. وتساوى هذه القيمة 2.78 .

الجدول ٧

معاملات الانحرافات المعينة (عند عدد صغير من المشاهدات) $t_{\alpha,K}$

$K = n - 1$	α		
	0.95	0.99	0.999
1	12.706	63.657	636.619
2	4.303	9.925	31.598
3	3.182	5.841	12.941
4	2.776	4.604	8.610
5	2.571	4.032	6.859
6	2.447	3.707	5.959
7	2.365	3.499	5.405
8	2.306	3.355	5.041

وبناء على هذه القيمة تحسب الدقة فى تعيين $\bar{x}$:

$$\varepsilon_{\alpha} = \bar{x} t_{\alpha,K} = 0.188 \times 2.78 = 0.52$$

ومن هنا تتعين النتيجة المطلوبة a :

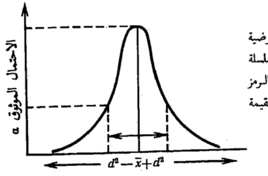
$$a = (\bar{x} \pm \varepsilon_{\alpha})$$

وهذا يعنى أنه يمكن القول ، باحتمال قدره ٩٥٪ ، بأن النتيجة المطلوبة لقياسنا هذا تقع ضمن الحدين 29.22 ± 0.52 أى بين $29.22 - 0.52 = 28.70\%$ و $29.22 + 0.52 = 29.74\%$.

وتسمى نتيجة القياس المعبر عنها بهذه الطريقة بالقيمة البونية (interval value) للمقدار المدروس .

إن الثقة فى النتيجة الحاصلة والبالغة ٩٥٪ تكفى تماما للأعمال التحليلية العادية .

وكما يتضح من الجدول ٧ ، فان قيمة المعامل $t_{\alpha,K}$ تنخفض كلما ازداد عدد الحدود فى السلسلة ، الا أن هذا الانخفاض يتم بصورة غير متساوية ، فهو يتباطأ أكثر فأكثر بعد أن يصبح K مساويا ٥ أو ٦ . وهذا يسمح بالتوصل إلى نتيجة مفادها أنه بالرغم من أن ازدياد عدد التحاليل المتوازية يرفع من دقة هذه التحاليل الا أن اجراء أكثر من خمسة تحاليل أمر ليس له معنى لأن فيه ضياعا فى الجهد والكواشف .



شكل ١٠٥ . منحنى التوزع الطبيعى للأخطاء العرضية (قانون غاوس) ($\bar{x}$ – المتوسط الحسابى لسلسلة المتغيرات ، d – الانحراف ؛ يدل الرمز ⟵⟶ على مجال الاحتمال الأكبر لوجود القيمة الحقيقية للمقدار المدروس)

وبوجه عام ، تجدر الاشارة إلى أنه بناء على قانون غاوس فى التوزع الطبيعى للأخطاء العرضية فان الانحرافات الصغيرة عن القيمة المتوسطة للنتيجة والتى تظهر على المنحنى (شكل ١٠٥) أكثر احتمالا من الانحرافات الكبيرة . وفى الشكل الممثل لمنحنى التوزع الطبيعى للأخطاء العرضية تدرج على محور السينات القيم التالية : إلى اليمين $\bar{x} + d^2$ وإلى اليسار $\bar{x} - d^2$ ، كما يدرج على محور الصادات الاحتمال الموثوق لكل قيمة من قيم النتيجة . ويدل هذا المنحنى بوضوح على أن وجود النتيجة الحقيقية a داخل القطاع المشار اليه بالسهم « ⟵⟶ » على محور السينات أكثر احتمالا منه خارج هذا القطاع .

اذن ، فللحصول على نتيجة موثوقة ، يجب على المحلل الكيميائى أن يراقب بانتباه جميع الظواهر التى تنشأ أثناء تنفيذ التحليل ، فيكتشف فورا أقل انحراف عن السير الطبيعى للتحليل . ولكى يتحقق ذلك ، يجب ، قبل كل شىء ، أن يلم المحلل الكيميائى جيدا بخواص المواد المستخدمة فى التحليل المعنى ، وأن تكون لديه فكرة كاملة عن جميع العمليات الكيميائية الجارية

دليل الموضوعـات

المحتويات


Bibliotheca Alexandrina
03974465